

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
21. Juni 2001 (21.06.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/44435 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C11D 17/00, 17/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/12131

(22) Internationales Anmeldedatum:  
2. Dezember 2000 (02.12.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 60 072.4 13. Dezember 1999 (13.12.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHMIEDEL, Peter [DE/DE]; Graudenzer Strasse 27, 40599 Düsseldorf (DE). GASSENMEIER, Thomas [DE/DE]; Mannheimer Weg 16, 40229 Düsseldorf (DE). BAYERSDÖRFER, Rolf [DE/DE]; Am Nettchesfeld 17, 40589 Düsseldorf (DE).

NITSCH, Christian [DE/DE]; Otto-Hahn-Strasse 185, 40591 Düsseldorf (DE). VON RYBINSKI, Wolfgang [DE/DE]; Leinenweberweg 12, 40593 Düsseldorf (DE). DREJA, Michael [DE/DE]; Weyertal 106, 50931 Köln (DE). MEIER, Frank [DE/DE]; Auf'm Winkel 14, 40589 Düsseldorf (DE). KRUPP, Ute [DE/DE]; Eduard-Lucas-Strasse 26a, 45131 Essen (DE). JEKEL, Maren [DE/DE]; Bankstrasse 79, 40476 Düsseldorf (DE). MILLHOFF, Jürgen [DE/DE]; Schützenstrasse 62, 40221 Düsseldorf (DE). KESSLER, Arnd [DE/DE]; Am Borsberg 44, 51375 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, CA, CN, CZ, DZ, HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SI, SK, UA, US, ZA.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

---

(54) Title: WASHING AGENT, RINSING AGENT OR CLEANING AGENT PORTIONS WITH CONTROLLED ACTIVE INGREDIENT RELEASE

A1  
(54) Bezeichnung: WASCHMITTEL-, SPÜLMITTEL- ODER REINIGUNGSMITTEL-PORTIONEN MIT KONTROLIERTER WIRKSTOFF-FREISETZUNG

WO 01/44435  
(57) Abstract: The invention relates to a washing, rinsing or cleaning-agent portion comprising two or more washing, rinsing or cleaning-active components of which at least two are released into the liquor at at least two different moments in time during a washing, rinsing or cleaning procedure. Said agents comprise at least one (physico-)chemical switch which controls release and is not or is only partially subjected to temperature control.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion mit zwei oder mehreren wasch-, spül- oder reinigungsaktiven Komponenten, von denen wenigstens zwei zu unterschiedlichen Zeitpunkten eines Wasch-, Spül- oder Reinigungsvorgangs in die Flotte freigesetzt werden sollen, umfassend wenigstens einen die Freisetzung steuernden (physiko-)chemischen Schalter, der nicht oder nicht ausschliesslich der Temperatursteuerung unterliegt.

„Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen  
mit kontrollierter Wirkstoff-Freisetzung“

Die vorliegende Erfindung betrifft Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen mit kontrollierter Wirkstoff-Freisetzung. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen, die über ein System verfügen, das eine kontrollierte Freisetzung wenigstens eines Wirkstoffs im Waschprozeß, Spülprozeß, Reinigungsprozeß oder Nachbehandlungsprozeß erlaubt. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung derartiger Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen. Die Erfindung betrifft auch Waschverfahren, Spülverfahren oder Reinigungsverfahren unter Verwendung der genannten Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen.

Über lange Zeit war es üblich, dem Verbraucher Waschmittel, Spülmittel oder Reinigungsmittel in Form Bulk-verpackter Ware zur Verfügung zu stellen und es dem Verbraucher bei der Anwendung zu überlassen, das Waschmittel, Spülmittel oder Reinigungsmittel entsprechend den Anwendungserfordernissen zu dosieren, die von der Wasserhärte, der Art, Menge und/oder dem Verschmutzungsgrad des Waschguts, Spülguts oder Reinigungsguts, der Menge der Waschflotte, Spülflotte oder Reinigungsflotte und auch anderen Parametern abhingen.

Im Hinblick auf den Wunsch des Verbrauchers, einfacher und bequemer dosierbare Waschmittel, Spülmittel oder Reinigungsmittel zu erhalten, wurden diese zunehmend in einer Form bereitgestellt, die ein Einzelfall-abhängiges Dosieren überflüssig macht: Waschmittel, Spülmittel oder Reinigungsmittel wurden in abgemessenen Portionen formuliert, die alle Komponenten enthalten, die für einen Waschgang, Spülgang oder Reinigungsgang erforderlich sind. Bei festen Produkten wurden derartige Portionen häufig zu (mitunter mehrere Phasen enthal-

tenden) Formkörpern wie Granulaten, Perlen, Tabletten ("Tabs"), Quadern, Briquetts usw. geformt, die als ganzes in die Flotte dosiert werden. Flüssige Produkte wurden in wasserlösliche Umhüllungen eingebracht, die sich bei Kontakt mit der wässrigen Flotte lösen und den Inhalt in die Flotte freisetzen.

Nachteilig an diesen Lösungen ist, daß alle Komponenten, die im Verlauf eines Waschgangs, Spülgangs oder Reinigungsgangs benötigt werden, gleichzeitig in die wässrigen Flotte gelangen. Dabei treten nicht nur Probleme der Inkompatibilität bestimmter Komponenten eines Waschmittels, Spülmittels oder Reinigungsmittels mit anderen Komponenten auf, sondern es wird auch unmöglich, gezielt bestimmter Komponenten zu einem definierten Zeitpunkt in die Flotte zu dosieren.

Im Stand der Technik wurden inzwischen Wege beschrieben, auf denen einzelne Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Komponenten gezielt und zu einem definierten Zeitpunkt während der Anwendung dosiert werden können. So wird beispielsweise die temperaturgesteuerte Freisetzung von Wirkstoffen beschrieben, die es ermöglicht, Aktivstoffe wie Tenside, Bleichmittel, Soil-Release-Polymere und dergleichen entweder im Hauptwasch-, Spül- oder Reinigungsgang oder sogar im Nachbehandlungsgang, beispielsweise im Klarspülgang beim maschinellen Geschirrspülen, freizusetzen.

Mehrfach beschrieben wurde die Verwendung von Paraffinen, die einen Schmelzpunkt oberhalb von 50 °C aufweisen. Ein auf dem Markt befindliches Produkt nutzt in einer Geschirrspülmittel-Tablette einen Paraffin-Kern als Träger oder Matrix, um ein darin eingelagertes Klarspül-Tensid nicht bereits im Reinigungsgang, sondern erst im Klarspülgang einer Geschirrspülmaschine freizusetzen. Bei einer zu frühen Freisetzung, beispielsweise bereits während des Reinigungsgangs, wird das Klarspül-Tensid beim Zwischenspülen größtenteils abgepumpt und kann dann im Klarspülgang keine oder nur eine geringe Wirksamkeit entfalten. Weist das Matrix-Material einen Schmelzpunkt bei der Temperatur des Klarspülgangs auf, ist gewährleistet, daß das in der Matrix emulgierte oder im

Idealfall molekulardispers verteilte Klarspül-Tensid während des Reinigungsgangs, der bei Temperaturen bis 55 °C abläuft, in der Matrix eingeschlossen bleibt und erst im Klarspülgang, bei dem Temperaturen bis zu etwa 65 °C erreicht werden, nach Schmelzen des Matrix-Materials freigesetzt wird.

Diese Lösung zum Schutz des Klarspül-Tensids hat sich in der Praxis bewährt. Nachteilig ist jedoch, daß der Anteil des Matrix-Materials an dem aus Paraffin und Klarspül-Tensid bestehenden Kern der Geschirrspülmittel-Tablette zwischen 30 und 95 % der gesamten Masse des Kerns ausmacht, regelmäßig ca. 50 % der gesamten Masse. Das Matrix-Material, insbesondere in dieser Menge, kann Rückstände auf dem Reinigungsgut, beispielsweise auf dem Geschirr, zurücklassen und darüber hinaus auch die Aktivität des in ihm enthaltenen, beim Schmelzen des Paraffins freigesetzten Klarspül-Tensids beeinträchtigen. Ein Grund hierfür könnte darin liegen, daß das Klarspül-Tensid nach dem Schmelzen des Paraffins an der Grenzfläche zwischen lipophilem Trägermaterial und der Spülflotte gebunden bleibt und damit die gewünschte Wirkung nicht entfaltet.

Nachteilig an der temperaturgesteuerten Freisetzung von Wirkstoffen in Waschmitteln oder Spülmitteln ist weiter, daß es bei typischerweise in Haushalten verwendeten Wasch- und Geschirrspülmaschinen eine größere Anzahl von Programmen gibt, die sich insbesondere im Temperatur- und Zeitverlauf signifikant unterscheiden. Beispielsweise weisen die heute am häufigsten in Geschirrspülmaschinen verwendeten Programme Spitzentemperaturen im Reinigungsgang von 50 bis 60 °C bzw. 60 bis 70 °C auf, wobei die exakte Höhe der Temperatur je nach Hersteller und Maschinentyp verschieden sein kann. So gut eine temperaturgesteuerte Wirkstoff-Freisetzung an sich funktioniert, so ist die erzielte Wirkung häufig noch vom Typ der benutzten Maschine und vom Verbraucherverhalten abhängig.

Ansatzweise kann dieser Tatsache durch Systeme Rechnung getragen werden, die im Gegensatz zu einer bestimmten maximal erreichbaren Temperatur, die der oben beschriebenen Bandbreite unterliegt, auf den Steuerungsparameter der

Abkühlung reagieren und zur gezielten Freisetzung von Wirkstoffem bzw. Aktivstoffen aus Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen nutzen. So wurden in einer älteren und nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung der Anmelderin Waschmittel, Spülmittel oder Reinigungsmittel beschrieben, welche Polymere enthalten, die LCST-Polymere genannt werden und die besondere Eigenschaft besitzen, daß sie oberhalb einer bestimmten Temperatur unlöslich sind (Flockpunkt) und sich nur bei tieferen Temperaturen lösen. Dieses Prinzip ist für alle Anwendungen einsetzbar, bei denen eine Freisetzung von bestimmten Komponenten nach dem Unterschreiten des Flockpunkts der LCST-Polymere während der Abkühlphase im Wasch-, Spül- oder Reinigungsprozeß erfolgen soll. Anwendungen, welche diese Kriterien erfüllen, sind beispielsweise das maschinelle Geschirrspülen und das maschinelle Waschen, solange die Wasch- und Reinigungsflotte in Zwischenspül- und Reinigungsgängen abgepumpt und durch kälteres bis kaltes Spülwasser ersetzt wird.

Ein anderes beschriebenes Prinzip beruht darauf, daß es bei einer Abkühlung eines auf eine bestimmte Temperatur erhitzten Luftvolumens pro ° Kelvin zu einer Volumenabnahme um etwa 1/272 kommt. Durch eine geeignete Darreichungsform, beispielsweise eine Kapsel mit Perforation, kann durch den infolge der Luftvolumenkontraktion entstehenden Unterdruck Material aus der Umgebung in die Darreichungsform eingesaugt werden. Dieser Schritt kann dann Sekundärprozesse wie Korrosion, Lösung, Erhitzung oder Gasbildung auslösen, welche eine Freisetzung der gewünschten Inhaltsstoffe ermöglichen.

Nachteile der genannten kontrollierten Wirkstoff-Freisetzung durch einen Temperaturschalter bestehen in der vorhandenen Abhängigkeit von bestimmten Temperaturverläufen bzw. von der Notwendigkeit einer Abkühlung während des Wasch-, Spül- oder Reinigungsprozesses.

Die Aufgabe der Erfindung bestand nun darin, Schaltersysteme bereitzustellen, welche die genannten Nachteile nicht aufweisen.

Aufgabe der Erfindung war auch, ein System zur kontrollierten Freisetzung von Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Komponenten in die Flotte aus einer Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion zur Verfügung zu stellen, das gewährleistet, daß die relevante Komponente möglichst ohne oder mit einer minimalen Menge an für die Konfektionierung notwendigen Hilfsstoffen zu einem definierten Zeitpunkt in die Flotte gelangt.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung war, ein System zur Trennung einzelner Komponenten eines Waschmittels, Spülmittels oder Reinigungsmittels von anderen Komponenten desselben Mittels zur Vermeidung von Inkompatibilitäten der einzelnen Komponenten bei Herstellung, Lagerung und/oder Transport bereitzustellen und so sicherzustellen, daß die Komponenten ohne Aktivitätsverlust zu einem definierten Zeitpunkt, gegebenenfalls auch zusammen mit genau definierten anderen Komponenten, in die Wasch-, Spül- oder Reinigungsflotte gelangen.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung war, die Möglichkeit zu schaffen, neben naturgemäß festen Komponenten eines Waschmittels, Spülmittels oder Reinigungsmittels auch solche Komponenten einer Verwendung – oder einer Verwendung mit solchen eines anderen Aggregatzustandes – zuzuführen, die in nicht fester Form vorliegen, beispielsweise in flüssiger, gelartiger oder pastöser Form.

Die Erfindung betrifft demgemäß eine Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion mit zwei oder mehreren wasch-, spül- oder reinigungsaktiven Komponenten, von denen wenigstens zwei zu unterschiedlichen Zeitpunkten eines Wasch-, Spül- oder Reinigungsvorgangs in die Flotte freigesetzt werden sollen, die wenigstens einen die Freisetzung steuernden (physiko-)chemischen Schalter umfaßt, der nicht oder nicht ausschließlich der Temperatursteuerung unterliegt.

Die Erfindung betrifft in einer bevorzugten Ausführungsform eine Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion der genannten Art, worin der/die die Freisetzung wenigstens einer waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven

Komponente steuernden (physiko)-chemische Schalter eine oder mehrere Komponente(n) ist/sind, die bei einer Änderung der Elektrolytkonzentration in der Wasch-, Spül- oder Reinigungsflotte eine Änderung der physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften erfährt/erfahren.

Noch weiter bevorzugt ist erfindungsgemäß eine Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion, worin der/die die Freisetzung wenigstens einer waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Komponente steuernde(n) (physiko-)chemische(n) Schalter eine oder mehrere Komponente(n) ist/sind, die bei einer Änderung der H<sup>+</sup>-Ionen-Konzentration (der pH-Wertes) in der Wasch-, Spül- oder Reinigungsflotte eine Änderung der physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften erfährt/erfahren.

Die Erfindung betrifft weiter ein Verfahren zur Herstellung einer Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion mit zwei oder mehreren wasch-, spül- oder reinigungsaktiven Komponenten, von denen wenigstens zwei zu unterschiedlichen Zeitpunkten eines Wasch-, Spül- oder Reinigungsvorgangs in die Flotte freigesetzt werden sollen, worin man die zu einem späteren Zeitpunkt des Wasch-, Spül- oder Reinigungsvorgangs in die Flotte freizusetzende(n) waschaktive(n), spülaktive(n) oder reinigungsaktive(n) Komponente(n) mit einem die Freisetzung steuernden (physiko-) chemischen Schalter konfektioniert und die so konfektionierte(n) waschaktive(n), spülaktive(n) oder reinigungsaktive(n) Komponente(n) mit einer oder mehreren anderen waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Komponente(n) zu einer Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion verarbeitet.

Weiter betrifft die Erfindung ein Waschverfahren, Spülverfahren oder Reinigungsverfahren unter Verwendung der nachfolgend detailliert beschriebenen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen.

Die Erfindung stellt in erster Linie Waschmittel-Portionen, Spülmittel-Portionen oder Reinigungsmittel-Portionen bereit. Unter dem Begriff „Waschmittel-Portion“

oder „Spülmittel-Portion“ oder „Reinigungsmittel-Portion“ wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine für einen in einer wässrigen Phase stattfindenden Wasch-, Spül- oder Reinigungsvorgang ausreichende Menge eines Waschmittels, Spülmittels oder Reinigungsmittels verstanden. Dies kann beispielsweise ein maschinerer Wasch-, Spül- oder Reinigungsvorgang sein, wie er mit handelsüblichen Waschmaschinen oder Geschirrspülmaschinen durchgeführt wird. Erfindungsgemäß wird unter diesem Begriff jedoch auch ein (beispielsweise im Handwaschbecken oder in einer Schüssel durchgeföhrter) Handwasch-Gang oder von Hand durchgeföhrter Geschirrspülgang oder ein sonstiger Vorgang des Waschens, Spülens oder Reinigens verstanden. Erfindungsgemäß bevorzugt werden die Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen bei maschinellen Wasch-, Spül- oder Reinigungsvorgängen eingesetzt.

Unter dem Begriff „Waschmittel-Teilportion“, „Spülmittel-Teilportion“ oder „Reinigungsmittel-Teilportion“ wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Teilmenge einer Waschmittel-Portion, Spülmittel-Portion oder Reinigungsmittel-Portion verstanden, die in einer von anderen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Teilportionen getrennten Phase in räumlicher Verbindung mit anderen Waschmittel-Teilportionen, Spülmittel-Teilportionen oder Reinigungsmittel-Teilportionen derselben Waschmittel-Portion, Spülmittel-Portion oder Reinigungsmittel-Portion vorliegt und durch geeignete Maßnahmen so zubereitet bzw. konfektioniert ist, daß sie getrennt von anderen Waschmittel-Teilportionen, Spülmittel-Teilportionen oder Reinigungsmittel-Teilportionen derselben Waschmittel-Portion, Spülmittel-Portion oder Reinigungsmittel-Portion in die Flotte gegeben und gegebenenfalls in ihr gelöst bzw. suspendiert werden kann. Dabei kann eine Waschmittel-Teilportion, Spülmittel-Teilportion oder Reinigungsmittel-Teilportion die gleichen Inhaltsstoffe wie eine andere Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Teilportion derselben Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion enthalten; bevorzugt enthalten jedoch zwei Waschmittel-Teilportionen, Spülmittel-Teilportionen oder Reinigungsmittel-Teilportionen derselben Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion unterschiedliche Inhaltsstoffe,

insbesondere unterschiedliche waschaktive, spülaktive oder reinigungsaktive Zubereitungen.

Erfindungsgemäß enthalten die Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen abgemessene Mengen wenigstens einer waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Zubereitung, üblicherweise abgemessene Mengen mehrerer waschaktiver, spülaktiver oder reinigungsaktiver Zubereitungen. Dabei ist es möglich, daß die Portionen nur waschaktive, spülaktive oder reinigungsaktive Zubereitungen einer bestimmten Zusammensetzung enthalten. Gemäß der Erfindung bevorzugt ist es jedoch, daß mehrere, üblicherweise mindestens zwei, waschaktive, spülaktive oder reinigungsaktive Zubereitungen unterschiedlicher Zusammensetzung in den Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen enthalten sind. Die Zusammensetzung kann dabei hinsichtlich der Konzentration der einzelnen Komponenten der waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Zubereitung (quantitativ) und/oder hinsichtlich der Art der einzelnen Komponenten der waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Zubereitung (qualitativ) unterschiedlich sein. Besonders bevorzugt ist, daß die Komponenten hinsichtlich Art und Konzentration an die Aufgaben angepaßt sind, die die Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Teilportionen im Wasch-, Spül- oder Reinigungsvorgang zu erfüllen haben.

Unter dem Begriff „waschaktive Zubereitung/Komponente“, „spülaktive Zubereitung/Komponente“ bzw. „reinigungsaktive Zubereitung/Komponente“ werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Zubereitungen bzw. Komponenten aller denkbaren, im Zusammenhang mit einem Wasch-, Spül- oder Reinigungsvorgang relevanten Substanzen verstanden. Dies sind in erster Linie die eigentlichen Waschmittel, Spülmittel oder Reinigungsmittel mit ihren im weiteren Verlauf der Beschreibung näher erläuterten Einzelkomponenten. Darunter fallen Aktivstoffe wie Tenside (anionische, nicht-ionische, kationische und amphotere Tenside), Buildersubstanzen (anorganische und organische Buildersubstanzen), Bleichmittel (wie beispielsweise Peroxo-Bleichmittel und Chlor-Bleichmittel), Bleichaktivatoren, Bleichstabilisatoren, Bleichkatalysatoren, Enzyme, spezielle Polymere

(beispielsweise solche mit Cobuilder-Eigenschaften), Vergrauungsinhibitoren, Farbstoffe und Duftstoffe (Parfums), ohne daß der Begriff auf diese Substanzgruppen beschränkt ist.

Es werden unter dem Begriff „waschaktive Zubereitungen/Komponente“, „spülaktive Zubereitung/Komponente“ bzw. „reinigungsaktive Zubereitung/Komponente“ jedoch auch Waschhilfsmittel, Spülhilfsmittel und Reinigungshilfsmittel verstanden. Beispiele für diese sind optische Aufheller, UV-Schutzsubstanzen, sog. Soil Repellents, also Polymere, die einer Wiederanschmutzung von Fasern oder harten Oberflächen entgegenwirken, sowie Silberschutzmittel. Auch Wäsche-Behandlungsmittel wie Weichspüler bzw. Geschirrspülmittel-Zusätze wie Klar-spüler werden erfindungsgemäß als waschaktive, spülaktive bzw. reinigungsaktive Zubereitungen bzw. Komponenten betrachtet.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel-Portionen, Spülmittel-Portionen oder Reinigungsmittel-Portionen enthalten einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Tenside, Tensidcompounds, Gerüststoffe, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Schauminhibitoren, Farb- und Duftstoffe sowie – in dem Fall, daß die Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen zumindest zum Teil als Formkörper vorliegen – Binde- und Desintegrationshilfsmittel. Diese Stoffklassen werden nachstehend beschrieben.

Zur Entfaltung der Waschleistung können die Waschmittel-, Spülmittel- und Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung grenzflächenaktive Substanzen aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, zwitterionischen oder kationischen Tenside enthalten, wobei anionische Tenside aus ökonomischen Gründen und aufgrund ihres Leistungsspektrums deutlich bevorzugt sind.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C<sub>9-13</sub>-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, in Betracht, wie man sie beispielsweise

aus C<sub>12-18</sub>-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C<sub>12-18</sub>-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von 2-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die 2-sulfonierte Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylsulfate und C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylsulfate sowie C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C<sub>7-21</sub>-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C<sub>9-11</sub>-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C<sub>12-18</sub>-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Waschmitteln, Spülmitteln oder Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden, und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C<sub>8-18</sub>-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingeengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze, vor. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden Tenside in Form ihrer Magnesiumsalze eingesetzt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Waschmittel-, Spülmittel- und Reinigungsmittel-Portionen bevorzugt, die 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 7,5 bis 40 Gew.-% und insbesondere 15 bis 25 Gew.-%, eines oder mehrerer anionischer Tensid(e), enthalten, jeweils bezogen auf die Waschmittel-, Spülmittel- und Reinigungsmittel-Portion.

Bei der Auswahl der anionischen Tenside, die in den erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen zum Einsatz kommen, stehen der Formulierungsfreiheit keine einzuhaltenden Beschränkungen im Weg. Bevorzugte Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung weisen jedoch einen Gehalt an Seife auf, der 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion, übersteigt. Bevorzugt einzusetzende anionische Tenside sind dabei die Alkylbenzolsulfonate und Fettalkoholsulfate, wobei bevorzugte Waschmittel-, Spülmittel- und Reinigungsmittel-Portionen 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% Fettalkoholsulfat(e), jeweils bezogen auf das Gewicht der Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion, enthalten

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C<sub>12-14</sub>-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C<sub>9-11</sub>-Alkohol mit 7 EO, C<sub>13-15</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12-18</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, sowie Mischun-

gen aus C<sub>12-14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12-18</sub>-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Eine weitere Klasse von nichtionischen Tensiden, die vorteilhaft eingesetzt werden kann, sind die Alkylpolyglycoside (APG). Einsetzbare Alkylpolyglycoside genügen der allgemeinen Formel RO(G)<sub>z</sub>, in der R für einen linearen oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen steht und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Glycosidierungsgrad z liegt dabei zwischen 1,0 und 4,0, vorzugsweise zwischen 1,0 und 2,0 und insbesondere zwischen 1,1 und 1,4.

Bevorzugt eingesetzt werden lineare Alkylpolyglucoside, also Alkylpolyglycoside, in denen der Polyglycosylrest ein Glucoserest und der Alkylrest ein n-Alkylrest ist.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittelportionen können bevorzugt Alkylpolyglycoside enthalten, wobei Gehalte der

Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen an APG über 0,2 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Formkörper, bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Waschmittel-, Spülmittel- und Reinigungsmittel-Portionen enthalten APG in Mengen von 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0,5 bis 3 Gew.-%.

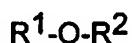
Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokos-alkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

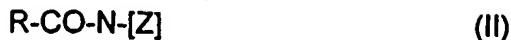
Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R<sup>1</sup> für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),





in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R<sup>1</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R<sup>2</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C<sub>1-4</sub>-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Weiterhin kann es bevorzugt sein, neben anionischen und nichtionischen Tensiden auch kationische Tenside einzusetzen. Ihr Einsatz erfolgt dabei bevorzugt als Waschleistungsbooster, wobei nur kleine Mengen an kationischen Tensiden erforderlich sind. Werden kationische Tenside eingesetzt, so sind sie in den Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 3,0 Gew.-% enthalten.

In den Fällen, in denen es sich bei den erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen um Waschmittel handelt, enthalten diese üblicherweise ein oder mehrere Tensid(e) in Gesamtmengen von 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 10 bis 35 Gew.-%, wobei in Teilportionen der erfindungsgemäßen Waschmittel-Portionen Tenside in größerer oder kleinerer Menge

enthalten sein können. Mit anderen Worten: Die Tensidmenge ist nicht in allen Teilportionen gleich; vielmehr können Teilportionen mit relativ größerem und Teilportionen mit relativ kleinerem Tensidgehalt vorgesehen werden.

In den Fällen, in denen es sich bei den erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen um Reinigungsmittel handelt, insbesondere um Spülmittel, weiter bevorzugt um Geschirrspülmittel, enthalten diese üblicherweise ein oder mehrere Tensid(e) in Gesamtmengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, wobei in Teilportionen der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel- bzw. Spülmittel-Portionen Tenside in größerer oder kleinerer Menge enthalten sein können. Mit anderen Worten: Die Tensidmenge ist auch bei Reinigungs- bzw. Geschirrspülmitteln nicht in allen Teilportionen gleich; vielmehr können Teilportionen mit relativ größerem und Teilportionen mit relativ kleinerem Tensidgehalt vorgesehen werden.

Neben den waschaktiven Substanzen sind Gerüststoffe die wichtigsten Inhaltsstoffe von Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln. In den erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen können üblicherweise in Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln eingesetzte Gerüststoffe enthalten sein, insbesondere also Zeolithe, Silicate, Carbonate, organische Cobuilder und – wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen - auch die Phosphate.

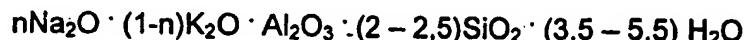
Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilicate besitzen die allgemeine Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilicate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilicate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  bevorzugt, wobei  $\beta$ -Natriumdisilicat bei-

spielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/08171 beschrieben ist.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilicate mit einem Modul  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1 : 2 bis 1 : 3,3, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 2,8 und insbesondere von 1 : 2 bis 1 : 2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilicaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silicate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silicatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silicate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A- 44 00 024 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silicate, compoundierte amorphe Silicate und übertrocknete röntgenamorphe Silicate.

Ein gegebenenfalls eingesetzter feinkristalliner, synthetischer und gebundenes Wasser enthaltender Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith des P-Typs wird Zeolith MAP (z. B. Handelsprodukt: Doucil A24 der Firma Crossfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus den Zeolithen A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-

Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX® vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Selbstverständlich ist in Waschmitteln auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern deren Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderen pH-Wertes von Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung. Insbesondere sind in diesem Zusammenhang Citronensäure, Bernstein-

säure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen von diesen zu nennen.

Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet. Dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70.000 g/mol.

Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung um gewichtsmittlere Molmassen  $M_w$  der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die im Rahmen der vorliegenden Erfindung angegebenen Molmassen.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molmasse von 2.000 bis 20.000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate bevorzugt sein, die Molmassen von 2.000 bis 10.000 g/mol, besonders bevorzugt von 3.000 bis 5.000 g/mol, aufweisen.

Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure oder der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymeren der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2.000 bis 70.000 g/mol, vorzugsweise 20.000 bis 50.000 g/mol und insbesondere 30.000 bis 40.000 g/mol.

Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wässrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfosäuren, wie beispielsweise in der EP-B 0 727 448, Allyloxybenzolsulfosäure und Methallylsulfosäure als Monomer enthalten.

Insbesondere bevorzugt sich auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die gemäß der DE-A 43 00 772 als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder gemäß der DE-C 42 21 381 als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfosäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weiter bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE-A 43 03 320 und DE-A 44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat enthalten.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, von denen in der deutschen Patentanmeldung DE-A 195 40 086 offenbart wird, daß sie neben Co-Builder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, die durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren erhalten werden können, die 5 bis 7 Kohlenstoffatome und mindestens 3 Hydroxygruppen aufweisen, beispielsweise wie beschrieben in der europäischen Patentanmeldung EP-A 0 280 223. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalal-

dehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500.000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem DextroseÄquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30, bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose ist, welche ein DE von 100 besitzt. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2.000 bis 30.000 g/mol. Ein bevorzugtes Dextrin ist in der britischen Patentanmeldung 94 19 091 beschrieben.

Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, die in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidiieren. Derartige oxidierte Dextrine und Verfahren zu ihrer Herstellung sind insbesondere aus den europäischen Patentanmeldungen EP-A 0 232 202, EP-A 0 427 349, EP-A 0 472 042 und EP-A 0 542 496 sowie aus den internationalen Patentanmeldungen WO 92/18542, WO 93/08251, WO 93/16110, WO 94/28030, WO 95/07303, WO 95/12619 und WO 95/20608 bekannt. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A 196 00 018. Ein an C<sub>6</sub> des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylenediamindisuccinat sind weitere geeignete Co-Builder. Dabei wird Ethylenediamin-N,N'-disuccinat (EDDS), dessen Synthese beispielsweise in der Druck-

schrift US-A 3,158,615 beschrieben wird, bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate, wie sie beispielsweise in den US-Patentschriften US-A 4,524,009 und US-A 4,639,325, in der europäischen Patentanmeldung EP-A 0 150 930 und in der japanischen Patentanmeldung JP-A 93/339,896 beschrieben werden. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

Weitere brauchbare organische Co-Builder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und wenigstens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten. Derartige Co-Builder werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 95/20029 beschrieben.

Eine weitere Substanzklasse mit Co-Builder-Eigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Co-Builder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH = 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethyldiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutralreagierenden Natriumsalze, z.B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octanatriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetall-Bindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalimetallionen zu bilden, als Co-Builder eingesetzt werden.

Neben den genannten Bestandteilen Tensid und Builder können die erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen weitere in Waschmitteln, Spülmitteln oder Reinigungsmitteln übliche Inhaltsstoffe aus der Gruppe der Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Siliconöle, Antiredepositions-mittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren enthalten.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperborat-monohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperaze-lainsäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Werden Reinigungs- oder Bleichmittel-Zubereitungen für das maschinelle Geschirrspülen hergestellt, so können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel einge-setzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäu-ren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäu-ren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoësäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoësäuren, aber auch Peroxy- $\alpha$ -Naphtoësäure und Magnesiummonoperphthalat; (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearin-säure,  $\epsilon$ -Phthalimidperoxy-capron-säure [Phthaloiminperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamido-peroxyca-pronsäure, N-Nonenylamidoperadipinsäure und N-Nonenylamidopersuccinate; und (c) aliphati-sche und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diper-oxycarbonsäure,

1,9-Dperoxyazelainsäure, Dperocysebacinsäure, Diperoxy-brassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercapronsäure).

Als Bleichmittel in Zusammensetzungen für das maschinelle Geschirrspülen können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin sind ebenfalls geeignet.

Um beim Waschen, Spülen oder Reinigen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Waschmittel-, Spülmittel- und Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoësäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acyierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acyierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexa-hydro-1,3,5-triazin (DADHT), acyierte Glykourile, insbesondere Tetraacetylglykouril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acyierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acyierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Waschmittel-, Spülmittel- und Reinigungsmittel-Portionen eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru - oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus licheniformis* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulase-haltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Enzyme werden nach dem Stand der Technik in erster Linie einer Reinigungsmittel-Zubereitung zugesetzt, insbesondere einem Geschirrspülmittel zugesetzt, das für den Hauptspülgang bestimmt ist. Nachteil war dabei, daß das Wirkungsoptimum verwendeter Enzyme die Temperaturwahl beschränkte und auch Probleme bei der Stabilität der Enzyme im stark alkalischen Milieu auftraten. Mit den erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen ist

es möglich, Enzyme auch im Vorspülgang zu verwenden und damit den Vorspülgang zusätzlich zum Hauptspülgang für eine Enzymeinwirkung auf Verschmutzungen des Spülguts zu nutzen.

Erfnungsgemäß besonders bevorzugt ist also, der für den Vorspülgang vorgesehenen spülaktiven Zubereitung oder reinigungsaktiven Zubereitung oder Teilportion einer Reinigungsmittel-Portion Enzyme zuzusetzen und eine derartige Zubereitung dann – weiter bevorzugt – mit einem bereits bei niedriger Temperatur wasserlöslichen Material zu umfassen, um beispielsweise die enzymhaltige Zubereitung vor einem Wirkungsverlust durch Umgebungsbedingungen zu schützen. Die Enzyme sind weiter bevorzugt für den Einsatz unter den Bedingungen des Vorspülgangs, also beispielsweise in kaltem Wasser, optimiert.

Vorteilhaft können die erfungsgemäßen Spülmittel- bzw. Reinigungsmittel-Portionen dann sein, wenn die Enzymzubereitungen flüssig vorliegen, wie sie teilweise im Handel angeboten werden, weil dann eine schnelle Wirkung erwartet werden kann, die bereits im (relativ kurzen und in kaltem Wasser durchgeföhrten) Vorspülgang eintritt. Auch wenn – wie üblich – die Enzyme in fester Form eingesetzt werden und diese mit einer Umfassung aus einem wasserlöslichen Material versehen sind, das bereits in kaltem Wasser löslich ist, können die Enzyme bereits vor dem Hauptwaschgang bzw. Hauptreinigungsgang ihre Wirkung entfalten. Vorteil der Verwendung einer Umfassung aus wasserlöslichem Material, insbesondere aus kaltwasserlöslichem Material ist, daß das Enzym/die Enzyme in kaltem Wasser nach Auflösen der Umfassung schnell zur Wirkung kommt/kommen. Damit kann deren Wirkungszeit ausgedehnt werden, was dem Wasch- bzw. Spülergebnis zugute kommt.

Die Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfnung enthalten gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform noch weitere Additive, wie sie aus dem Stand der Technik als Additive für Waschmittel-, Spülmittel- bzw. Reinigungsmittel-Zubereitungen bekannt sind. Diese können entweder einer oder mehreren, im Bedarfsfall auch allen Teil-Portionen (wasch-

aktiven bzw. spülaktiven bzw. reinigungsaktiven Zubereitungen) der erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen zugesetzt werden oder – wie in der parallel anhängigen Patentanmeldung Nr. 199 29 098.9 mit dem Titel „Wirkstoff-Portionspackung“ beschrieben – in wasserlösliche, die waschaktiven Zubereitungen umfassende Materialien, also beispielsweise in wasserlösliche Umfassungs-Folien, aber auch in die erfindungsgemäßen Kapseln oder Coatings eingearbeitet werden.

Eine bevorzugte Gruppe erfindungsgemäß verwendeter Additive sind optische Aufheller. Verwendet werden können hier die in Waschmitteln üblichen optischen Aufheller. Diese werden als wäßrige Lösung oder als Lösung in einem organischen Lösungsmittel der Polymerlösung beigegeben, die in die Folie umgewandelt wird, oder werden einer Teil-Portion (waschaktiven Zubereitung) eines Wasch- oder Reinigungsmittels in fester oder flüssiger Form zugesetzt. Beispiele für optische Aufheller sind Derivate von Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze. Geeignet sind z. B. Salze der 4, 4'-Bis(2-anilino-4-morpholino1,3,5-triazinyl-6-amino-)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolamino-Gruppe, eine Methylamino-Gruppe, eine Anilino-Gruppe oder eine 2-Methoxyethylamino-Gruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyrole in den Teil-Portionen (waschaktiven bzw. spülaktiven bzw. reinigungsaktiven Zubereitungen) der erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen enthalten sein, z. B. die Alkalosalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Eine weitere erfindungsgemäß bevorzugte Gruppe von Additiven sind UV-Schutz-Substanzen. Dabei handelt es sich um Stoffe, die beim Waschprozeß oder bei dem nachfolgenden Weichspülprozeß in der Waschflotte freigesetzt werden und die sich auf der Faser akkumulativ anhäufen, um dann einen UV-

Schutz-Effekt zu erzielen. Geeignet sind die unter der Bezeichnung Tinosorb im Handel befindlichen Produkte der Firma Ciba Speciality Chemicals.

Weitere denkbare und in speziellen Ausführungsformen bevorzugte Additive sind Tenside, die insbesondere die Löslichkeit der wasserlöslichen Folie beeinflussen können, aber auch deren Benetzbarkeit und die Schaumbildung beim Auflösen steuern können, sowie Schauminhibitoren, aber auch Bitterstoffe, die ein versehentliches Verschlucken solcher Verpackungen oder Teile solcher Verpackungen von Kindern verhindern können.

Eine weitere erfindungsgemäß bevorzugte Gruppe von Additiven sind Farbstoffe, insbesondere wasserlösliche oder wasserdispergierbare Farbstoffe. Bevorzugt sind hier Farbstoffe, wie sie zur Verbesserung der optischen Produkt-anmutung in Waschmitteln, Spülmitteln und Reinigungsmitteln üblicherweise eingesetzt werden. Die Auswahl derartiger Farbstoffe bereitet dem Fachmann keine Schwierigkeiten, insbesondere da derartige übliche Farbstoffe eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Zubereitungen und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern haben, um diese nicht anzufärben. Die Farbstoffe sind erfindungsgemäß in den Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen in Mengen von unter 0,01 Gew.-% zugegen.

Eine weitere Klasse von Additiven, die erfindungsgemäß den Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen zugesetzt werden kann, sind Polymere. Unter diesen Polymeren kommen zum einen Polymere in Frage, die beim Waschen oder Reinigen bzw. Spülen Cobuilder-Eigenschaften zeigen, also zum Beispiel Polyacrylsäuren, auch modifizierte Polyacrylsäuren oder entsprechende Copolymeren. Eine weitere Gruppe von Polymeren sind Polyvinylpyrrolidon und andere Vergrauungsinhibitoren, wie Copolymeren von Polyvinylpyrrolidon, Cellulose-Ether und dergleichen. Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kommen als Polymere auch sogenannte Soil Repellents in Frage, wie sie dem

Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Fachmann bekannt sind und nachfolgend im einzelnen beschrieben werden.

Eine weitere Gruppe von Additiven sind Bleichkatalysatoren, insbesondere Bleichkatalysatoren für maschinelle Geschirrspülmittel oder Waschmittel. Verwendet werden hier Komplexe des Mangans und des Cobalts, insbesondere mit stickstoffhaltigen Liganden.

Eine weitere im Sinne der Erfindung bevorzugte Gruppe von Additiven sind Silberschutzmittel. Es handelt sich hier um eine Vielzahl von meist cyclischen organischen Verbindungen, die ebenfalls dem hier angesprochen Fachmann geläufig sind und dazu beitragen, das Anlaufen von Silber enthaltenden Gegenständen beim Reinigungsprozeß zu verhindern. Spezielle Beispiele können Triazole, Benzotriazole und deren Komplexe mit Metallen wie beispielsweise Mn, Co, Zn, Fe, Mo, W oder Cu sein.

Als weitere erfindungsgemäße Zusätze können die Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen auch sog. Soil Repellents enthalten, also Polymere, die auf Fasern oder harte Flächen (beispielsweise auf Porzellan und Glas) aufziehen, die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen und damit einer Wiederanschmutzung gezielt entgegenwirken. Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil oder ein harter Gegenstand (Porzellan, Glas) verschmutzt wird, das/der bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, Spülmittel oder Reinigungsmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen, gespült oder gereinigt wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxy-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxy-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthal säure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykoterephthalaten

oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen Verbindungen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymeren.

Alle diese Additive werden den erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen in Mengen bis höchstens 30 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-%, zugesetzt. Wie bereits gesagt, kann der Zusatz auch zu einem Material einer wasserlöslichen Umfassung erfolgen, das die oder eine der waschaktive(n), spülaktive(n) oder reinigungsaktive(n) Zubereitung(en) umfaßt. Um die Ausgewogenheit der Rezeptur zu erhalten, ist es dem Fachmann daher möglich, das Kunststoffmaterial für die Umfassung entweder in seinem Gewicht zu steigern, um so den Depot-Effekt der gemäß Erfindung erzielt wird, auszunutzen, oder aber die genannten Additive zusätzlich zumindest anteilsweise in der restlichen waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Zubereitung zu halten. Dies ist jedoch weniger bevorzugt.

Duftstoffe werden den erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen zugesetzt, um den ästhetischen Gesamteindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der technischen Leistung (Weichspülergebnis, Klarspülergebnis) ein sensorisch typisches und unverwechselbares Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle oder Duftstoffe können einzelne Riechstoff-Verbindungen verwendet werden, beispielsweise die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoff-Verbindungen vom Typ der Ester sind beispielsweise Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-t-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbonylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethyl-ether. Zu den Aldehyden zählen z. B. lineare Alkanale mit 8 bis 18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Linalool und Bourgeonal.

Zu den Ketonen zählen die Ionone,  $\alpha$ -Isomethylionon, und Methylcedrylketon. Zu den Alkoholen zählen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol. Zu den Kohlenwasserstoffen zählen hauptsächlich Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die so aufeinander abgestimmt sind, daß sie gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöl können auch natürliche Riechstoff-Gemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind. Beispiele sind Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouli-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskatöl, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Üblicherweise liegt der Gehalt an Duftstoffen im Bereich bis zu 2 Gew.-% der gesamten Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion.

Die Duftstoffe können direkt in die waschaktiven Zubereitungen eingearbeitet werden; es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt. Dabei können die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden.

Die Parfüm- und Duftstoffe können grundsätzlich in jeder der Teil-Portionen (waschaktive, spülaktive oder reinigungsaktive Zubereitungen) der erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen enthalten sein. Besonders bevorzugt ist es jedoch, daß sie in einem Waschmittel in einer für den Nachwaschgang oder Weichspülgang oder Klarspülgang vorgesehenen Teil-Waschmittel-Portion, Teil-Spülmittel-Portion oder Teil-Reinigungsmittel-Portion bzw. in einem Reinigungsmittel, besonders in einem Geschirrspülmittel, in einer für den Nachspülgang bzw. Klarspülgang vorgesehenen Teil-

Reinigungsmittel-Portion oder Teil-Spülmittel-Portion, enthalten sind. Sie müssen daher erfindungsgemäß von einem nur bei den Bedingungen (insbesondere bei der Temperatur) des Nachwaschgangs bzw. Nachspülgangs wasserlöslichen, bei den Bedingungen (insbesondere bei der Temperatur) der vorangehenden Waschgänge bzw. Spülgänge wasserunlöslichen Material, insbesondere von einer entsprechenden Folie oder Kapsel oder einem entsprechenden Coating umhüllt sein. Erfindungsgemäß ist dies beispielsweise mit einem aus mehreren Kammern bestehenden Beutel aus Folien unterschiedlicher Wasserlöslichkeit machbar.

Zur Bekämpfung von Mikroorganismen können die Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung antimikrobielle Wirkstoffe enthalten. Hierbei unterscheidet man je nach antimikrobiellem Spektrum und Wirkungsmechanismus zwischen Bakteriostatika und Bakteriziden, Fungistatika und Fungiziden usw.. Wichtige Stoffe aus diesen Gruppen sind beispielsweise Benzalkoniumchloride, Alkylarylsulfonate, Halogenphenole und Phenolmercuriacetat. Die Begriffe antimikrobielle Wirkung und antimikrobieller Wirkstoff haben im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre die fachübliche Bedeutung, die beispielsweise von *K. H. Wallhäuser* in „Praxis der Sterilisation, Desinfektion – Konservierung : Keimidentifizierung – Betriebshygiene“ (5. Aufl. – Stuttgart; New York : Thieme, 1995) wiedergegeben wird, wobei alle dort beschriebenen Substanzen mit antimikrobieller Wirkung eingesetzt werden können. Geeignete antimikrobielle Wirkstoffe sind vorzugsweise ausgewählt aus den Gruppen der Alkohole, Amine, Aldehyde, antimikrobiellen Säuren bzw. deren Salze, Carbonsäureester, Säureamide, Phenole, Phenolderivate, Diphenyle, Diphenylalkane, Harnstoffderivate, Sauerstoff-, Stickstoff-acetale sowie -formale, Benzamidine, Isothiazoline, Phthalimidderivate, Pyridinderivate, antimikrobiellen oberflächenaktiven Verbindungen, Guanidine, antimikrobiellen amphoteren Verbindungen, Chinoline, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, Iodo-2-propyl-butylcarbamid, Iod, Iodophore, Peroxoverbindungen, Halogenverbindungen sowie beliebigen Gemischen der voranstehenden Verbindungen bzw. Verbindungsgruppen.

Der antimikrobielle Wirkstoff kann dabei ausgewählt sein aus der Gruppe der nachfolgend genannten Verbindungen, wobei eine oder mehrere der genannten Verbindungen eingesetzt werden können: Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, 1,3-Butandiol, Phenoxyethanol, 1,2-Propylenglykol, Glycerin, Undecylensäure, Benzoësäure, Salicylsäure, Dihydracetatsäure, o-Phenylphenol, N-Methylmorpholin-acetonitril (MMA), 2-Benzyl-4-chlorphenol, 2,2'-Methylen-bis-(6-brom-4-chlorphenol), 4,4'-Dichlor-2'-hydroxydiphenylether (Dichlosan), 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether (Trichlosan), Chlorhexidin, N-(4-Chlorphenyl)-N-(3,4-dichlorphenyl)-harnstoff, N,N'-(1,10-decan-diyl)-1-pyridinyl-4-yliden)-bis-(1-octanamin)-dihydrochlorid, N,N'-Bis-(4-chlorphenyl)-3,12-diimino-2,4,11,13-tetraazatetradecandiimidamid, Glucoprotaminen, antimikrobiellen oberflächenaktiven quaternären Verbindungen, Guanidinen einschließlich den Bi- und Polyguanidinen, wie beispielsweise 1,6-Bis-(2-ethylhexyl-biguanido-hexan)-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-phenyldiguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>')-hexan-tetrahydrochlorid, 1,6-Di-(N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-phenyl-N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>-methyldiguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>')-hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-o-chlorphenyldiguanido- N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>')-hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-2,6-dichlorphenyldiguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>')-hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-[N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-beta-(p-methoxyphenyl-) diguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>']-hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-alpha-methyl-beta-phenyldiguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>')-hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-p-nitrophenyldiguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>')-hexan-dihydrochlorid, omega:omega-Di-( N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-phenyldiguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>')-di-n-propylether-dihydrochlorid, omega:omega'-Di-(N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-p-chlorphenyldiguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>')-di-n-propylether-tetrahydrochlorid, 1,6-Di-(N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-2,4-dichlorphenyldiguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>')-hexan-tetrahydrochlorid, 1,6-Di-(N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-p-methylphenyldiguanido- N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>')-hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-2,4,5-trichlorphenyldiguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>')-hexan-tetrahydrochlorid, 1,6-Di-[N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-alpha-(p-chlorphenyl) ethyldiguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>'] hexan-dihydrochlorid, omega: omega-Di-(N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-p-chlorphenyldiguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>')-m-xylol-dihydrochlorid, 1,12-Di-(N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-p-chlorphenyldiguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>') dodecan-dihydrochlorid, 1,10-Di-(N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-phenyldiguanido- N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>')-decan-tetrahydrochlorid, 1,12-Di-(N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-phenyldiguanido- N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>')- dodecan-tetrahydrochlorid, 1,6-Di-(N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-o-chlorphenyl-diguanido- N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>') hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-o-chlorphenyldiguanido- N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>') hexan-tetrahydrochlorid, Ethylenbis-(1-tolylbiguanid), Ethylenbis-(p-

tolylbiguanide), Ethylenbis-(3,5-dimethylphenylbiguanid), Ethylenbis-(p-tert-amylphenylbiguanid), Ethylenbis-(nonylphenylbiguanid), Ethylenbis-(phenylbiguanid), Ethylenbis-(N-butylphenylbiguanid), Ethylenbis (2,5-diethoxyphenylbiguanid), Ethylenbis (2,4-dimethylphenyl biguanid), Ethylenbis (o-diphenylbiguanid), Ethylenbis (mixed amyl naphthylbiguanid), N-Butyl-ethylenbis-(phenylbiguanid), Trimethylenbis(o-tolylbiguanid), N-Butyl-trimethylenbis-(phenylbiguanid) und die entsprechenden Salze wie Acetate, Gluconate, Hydrochloride, Hydrobromide, Citrate, Bisulfite, Fluoride, Polymaleate, N-Cocosalkylsarcosinate, Phosphite, Hypophosphite, Perfluoroctanoate, Silicate, Sorbate, Salicylate, Maleate, Tartrate, Fumarate, Ethylendiamintetraacetate, Iminodiacetate, Cinnamate, Thiocyanate, Arginate, Pyromellitate, Tetracarboxybutyrate, Benzoate, Glutarate, Monofluorophosphate, Perfluorpropionate sowie beliebige Mischungen davon. Weiterhin eignen sich halogenierte Xylo- und Kresolderivate, wie p-Chlor-meta-kresol oder p-Chlor-meta-xylo, sowie natürliche antimikrobiel-le Wirkstoffe pflanzlicher Herkunft (z.B. aus Gewürzen oder Kräutern), tierischer sowie mikrobieller Herkunft. Vorzugsweise können antimikrobiell wirkende oberflächenaktive quaternäre Verbindungen, ein natürlicher antimikrobieller Wirkstoff pflanzlicher Herkunft und/oder ein natürlicher antimikrobieller Wirkstoff tierischer Herkunft, äußerst bevorzugt mindestens ein natürlicher antimikrobieller Wirkstoff pflanzlicher Herkunft aus der Gruppe, umfassend Coffein, Theobromin und Theophyllin sowie etherische Öle wie Eugenol, Thymol und Geraniol, und/ oder mindestens ein natürlicher antimikrobieller Wirkstoff tierischer Herkunft aus der Gruppe, umfassend Enzyme wie Eiweiß aus Milch, Lysozym und Lactoperoxidase, und/ oder mindestens eine antimikrobiell wirkende oberflächenaktive quaternäre Verbindung mit einer Ammonium-, Sulfonium-, Phosphonium-, Iodonium- oder Arsoniumgruppe, Peroxoverbindungen und Chlorverbindungen eingesetzt werden. Auch Stoffe mikrobieller Herkunft, sogenannte Bakteriozine, können eingesetzt werden.

Die als antimikrobielle Wirkstoffe geeigneten quaternären Ammoniumverbindungen (QAV) weisen die allgemeine Formel  $(R^1)(R^2)(R^3)(R^4)N^+X^-$  auf, in der  $R^1$  bis  $R^4$  gleiche oder verschiedene C<sub>1</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkylreste, C<sub>7</sub>- bis C<sub>28</sub>-Aralk-ylreste

oder heterocyclische Reste, wobei zwei oder im Falle einer aromatischen Einbindung wie im Pyridin sogar drei Reste gemeinsam mit dem Stickstoffatom den Heterocyclus, z.B. eine Pyridinium- oder Imidazoliniumverbindung, bilden, darstellen und  $X^-$  Halogenidionen, Sulfationen, Hydroxidionen oder ähnliche Anionen sind. Für eine optimale antimikrobielle Wirkung weist vorzugsweise wenigstens einer der Reste eine Kettenlänge von 8 bis 18, insbesondere 12 bis 16, Kohlenstoffatomen auf.

QAV sind durch Umsetzung tertiärer Amine mit Alkylierungsmitteln, wie z.B. Methylchlorid, Benzylchlorid, Dimethylsulfat, Dodecylbromid, aber auch Ethyl-enoxyd herstellbar. Die Alkylierung von tertiären Aminen mit einem langen Alkyl-Rest und zwei Methyl-Gruppen gelingt besonders leicht. Auch die Quaternierung von tertiären Aminen mit zwei langen Resten und einer Methyl-Gruppe kann mit Hilfe von Methylchlorid unter milden Bedingungen durchgeführt werden. Amine, die über drei lange Alkyl-Reste oder Hydroxy-substituierte Alkyl-Reste verfügen, sind wenig reaktiv und werden bevorzugt mit Dimethylsulfat quaterniert.

Geeignete QAV sind beispielweise Benzalkoniumchlorid (N-Alkyl-N,N-dimethylbenzylammoniumchlorid, CAS No. 8001-54-5), Benzalkon B (*m,p*-Dichlorbenzyldimethyl-C12-alkylammoniumchlorid, CAS No. 58390-78-6), Benzoxoniumchlorid (Benzyl-dodecyl-bis-(2-hydroxyethyl)-ammonium-chlorid), Cetrimoniumbromid (N-Hexadecyl-N,N-trimethylammoniumbromid, CAS No. 57-09-0), Benzenoniumchlorid (N,N-Dimethyl-N-[2-[2-[*p*-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenoxy]-ethoxy]-ethyl]-benzylammoniumchlorid, CAS No. 121-54-0), Dialkyldimethylammoniumchloride wie Di-*n*-decyldimethylammoniumchlorid (CAS No. 7173-51-5), Didecyldimethylammoniumbromid (CAS No. 2390-68-3), Dioctyldimethylammoniumchlorid, 1-Cetylpyridiniumchlorid (CAS No. 123-03-5) und Thiazoliniodid (CAS No. 15764-48-1) sowie deren Mischungen. Besonders bevorzugte QAV sind die Benzalkoniumchloride mit C<sub>8</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylresten, insbesondere C<sub>12</sub>- bis C<sub>14</sub>-Alkylbenzyldimethylammoniumchlorid.

Benzalkoniumhalogenide und/oder substituierte Benzalkoniumhalogenide sind beispielsweise kommerziell erhältlich als Barquat<sup>®</sup> der Firma Lonza, Marquat<sup>®</sup>

der Firma Mason, Variquat® der Firmen Witco/ Sherex und Hyamine® der Firma Lonza, sowie Bardac® der Firma Lonza. Weitere kommerziell erhältliche antimikrobielle Wirkstoffe sind N-(3-Chlorallyl)-hexaminiumchlorid wie Dowicide® und Dowicil® der Firma Dow, Benzethoniumchlorid wie Hyamine® 1622 der Firma Rohm & Haas, Methylbenzethoniumchlorid wie Hyamine® 10X der Firma Rohm & Haas und Cetylpyridiniumchlorid wie Cepacolchlorid der Firma Merrell Labs.

Die antimikrobiellen Wirkstoffe werden in Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung in Mengen von 0,0001 Gew.-% bis 1 Gew.-%, bevorzugt von 0,001 Gew.-% bis 0,8 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,005 Gew.-% bis 0,3 Gew.-% und insbesondere von 0,01 bis 0,2 Gew.-% eingesetzt.

Erfindungsgemäß umfassen die Waschmittel-Portionen, Spülmittel-Portionen oder Reinigungsmittel-Portionen wenigstens zwei, gegebenenfalls jedoch auch mehr als zwei, waschaktive, spülaktive oder reinigungsaktive Komponenten bzw. Zubereitungen, beispielsweise solche gemäß der obigen detaillierten Beschreibung, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten in die Flotte freigesetzt werden sollen. Beispielsweise können dies bei einer Waschmittel-Portion gemäß der Erfindung waschaktive Zubereitungen bzw. Komponenten für den Vorwaschgang eines Waschvorgangs einerseits und für den Hauptwaschgang eines Waschvorgangs andererseits oder waschaktive Komponenten bzw. Zubereitungen für den Hauptwaschgang eines Waschvorgangs einerseits und für den Nachwaschgang eines Waschvorgangs andererseits sein. Dabei ist es bevorzugt, daß die jeweiligen Gänge Gänge eines Waschvorgangs in einer Waschmaschine sind. Bei einem Spülmittel gemäß der Erfindung – um ein weiteres bevorzugtes Beispiel der Erfindung zu nennen – können die wenigstens zwei Komponenten spülaktive Komponenten bzw. Zubereitungen für den Vorspülgang und Hauptspülgang oder für den Hauptspülgang und Nachspülgang eines Spülvorgangs sein, vorzugsweise in einer Geschirrspülmaschine.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion mit zwei oder mehreren wasch-, spül- oder reinigungsaktiven Komponenten, von denen wenigstens zwei zu unterschiedlichen Zeitpunkten eines Wasch-, Spül- oder Reinigungsvorgangs in die Flotte freigesetzt werden sollen, umfassen wenigstens einen die Freisetzung steuernden (physiko-)chemischen Schalter, der nicht oder nicht ausschließlich der Temperatursteuerung unterliegt.

Unter dem Begriff „(physiko-)chemischer Schalter“ wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung in der allgemeinsten Ausführungsform verstanden, daß die Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion mittels geeigneter, von ihr umfaßter Komponenten aufgrund von einer oder mehreren Veränderung(en) in der sie umgebenden Waschflotte, Spülflotte oder Reinigungsflotte, die den Verhältnissen entsprechend oder den gewünschten Ergebnissen entsprechend vom Anwender gesteuert werden kann/können, beispielsweise dem Wasch-, Spül- oder Reinigungsprogramm einer Maschine entsprechend gesteuert werden kann/können, dazu gebracht werden kann, wenigstens zwei in ihr enthaltene waschaktive, spülaktive oder reinigungsaktive Komponenten zu unterschiedlichen Zeitpunkten des Wasch-, Spül- oder Reinigungsvorgangs in die jeweilige Flotte freizusetzen.

In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung können solche Komponenten beispielsweise strukturelle Komponenten sein. Darunter wird verstanden, daß der strukturelle Aufbau der Waschmittel-Portion, Spülmittel-Portion oder Reinigungsmittel-Portion so gestaltet ist, daß eine Freisetzung von einer oder von mehreren waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Komponente(n) der jeweiligen Portion unabhängig von einer oder mehreren anderen waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Komponente(n) der jeweiligen Portion in die Waschflotte, Spülflotte oder Reinigungsflotte erfolgen kann. In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Waschflotte, Spülflotte oder Reinigungsflotte kann dieser strukturelle Aufbau ein Aufbau in Schichten oder in Scheiben sein, bei dem – nur um eines von zahlreichen denkbaren und praktisch brauchbaren Beispielen zu nennen, ohne die Erfindung hierauf zu beschränken – eine oder

mehrere waschaktive, spülaktive oder reinigungsaktive Komponente(n) einer Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion, die später in die Flotte freigesetzt werden soll(en), in einer oder mehreren Schichten einer in Form eines Formkörpers vorliegenden Portion enthalten ist/sind, die dem Zutritt einer wäßrigen Flotte erst später ausgesetzt wird/werden als eine oder mehrere andere waschaktive, spülaktive oder reinigungsaktive Komponent(en) einer Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion, die bereits zu einem früheren Zeitpunkt des Wasch-, Spül- oder Reinigungsvorgangs in die Flotte freigesetzt werden soll(en). Zu den strukturellen Komponenten kann beispielsweise auch ein Aufbau gezählt werden, bei dem Partikel einzelner (oder auch mehrerer) waschaktiver, spülaktiver oder reinigungsaktiver Komponenten oder Aggregate derartiger Partikel, die zu einem späten Zeitpunkt eines Wasch-, Spül- oder Reinigungsvorgangs in die Flotte freigesetzt werden, von einer oder mehreren Schichten einer oder mehrerer waschaktiver, spülaktiver oder reinigungsaktiver Komponenten umgeben sind, die zu einem frühen Zeitpunkt in die Flotte freigesetzt werden können. In gleicher Weise kann zu den strukturellen Komponenten ein Aufbau gezählt werden, in dem eine oder mehrere später in die jeweilige Flotte freizusetzende Komponente(n) von einem schlecht oder nur unter bestimmten Bedingungen wasserlöslichen Coating umgeben sind, eine oder mehrere früher in die jeweilige Flotte freizusetzende Komponente(n) jedoch nicht, oder in dem eine oder mehrere zu einem späteren Zeitpunkt des Waschvorgangs, Spülvorgangs oder Reinigungsvorgangs in die Flotte freizusetzende Komponente(n) stärker bzw. dichter zu einem Agglomerat von Teilchen oder einer oder mehreren Schicht(en) davon oder zu einem Formkörper oder einer oder mehreren Schicht(en) davon verdichtet sind als eine oder mehrere andere Komponenten einer Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion, die zu einem früheren Zeitpunkt in die Flotte freigesetzt werden sollen. Selbstverständlich sind Kombinationen mehrerer derartiger (oder auch anderer) struktureller Komponenten möglich.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Waschmittel-Portion, Spülmittel-Portion oder Reinigungsmittel-Portion gemäß der Erfindung ist/sind der/die

die Freisetzung wenigstens einer waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Komponente steuernde(n) (physiko-)chemische(n) Schalter eine oder mehrere strukturelle oder substantielle Komponente(n) der Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion. Darunter wird verstanden, daß die Waschmittel-Portion, Spülmittel-Portion oder Reinigungsmittel-Portion wenigstens eine Substanz als Komponente enthält, die in Reaktion auf Veränderungen der Umgebung der Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion, beispielsweise auf Veränderungen bestimmter Eigenschaften der Waschflotte, Spülflotte oder Reinigungsflotte – hierunter können beispielsweise die Elektrolytkonzentration oder die H<sup>+</sup>-Ionen-Konzentration (also der pH-Wert) fallen – eine Freisetzung von einer oder mehreren waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Komponente(n) in die Waschflotte, Spülflotte oder Reinigungsflotte verhindert oder verzögert, während bereits eine oder mehrere andere Komponenten der jeweiligen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion oder –Teilportion in die Flotte freigesetzt wurden. Die eine Verhinderung oder Verzögerung der Freisetzung bewirkende(n) substantielle(n) Komponente(n) kann/können selbst nicht-waschaktive, nicht-spülaktive oder nicht-reinigungsaktive Stoffe sein; es entspricht jedoch einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion, daß eine oder mehrere derartige eine Verhinderung oder Verzögerung der Freisetzung bewirkende substantielle Komponente(n) selbst (eine) waschaktive, spülaktive oder reinigungsaktive Komponenten ist/sind.

Selbstverständlich sind auch Kombinationen der vorgenannten bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung möglich. So kann der/können die die Freisetzung wenigstens einer waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Komponente steuernde(n) (physiko-)chemische(n) Schalter eine oder mehrere strukturelle Komponente(n) oder eine oder mehrere substantielle Komponente(n) oder auch eine Kombination einer oder mehrerer struktureller Komponente(n) mit einer oder mehreren substantiellen Komponente(n) der Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion sein.

Weiter bevorzugt sind erfindungsgemäß Waschmittel-Portionen, Spülmittel-Portionen oder Reinigungsmittel-Portionen, in denen der/die die Freisetzung wenigstens einer waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Komponente steuernde(n) (physiko)-chemische(n) Schalter eine oder mehrere Komponente(n) ist/sind, die bei einer Änderung der Elektrolytkonzentration in der Wasch-, Spül- oder Reinigungsflotte eine Änderung der physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften erfährt/erfahren. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann also bevorzugt ein (physiko-)chemischer Schalter eingesetzt werden, der eine elektrolytgesteuerte Wirkstoff-Freisetzung bewirkt. Im Falle von beispielsweise Waschmitteln oder Geschirrspülmitteln für den Gebrauch in Waschmaschinen oder Geschirrspülmaschinen kann dabei der Unterschied im Elektrolytgehalt der Flotte beispielsweise des Reinigungsgangs und des Klarspülgangs ausgenutzt werden.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft daher eine Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion, die einen Wirkstoff oder eine Kombination von waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Wirkstoffen enthält, die mit einer oder mehreren elektrolytsensitiven Substanz(en) konfektioniert ist, wobei der/die Wirkstoffe zu einem bestimmten Zeitpunkt oder während eines bestimmten Zeitraumes, bei mehreren Wirkstoffen vorzugsweise zu unterschiedlichen Zeitpunkten oder während unterschiedlicher Zeiträume, während des Wasch-, Spül- oder Reinigungsprozesses infolge einer dabei auftretenden Änderung der Elektrolytkonzentration in der jeweiligen Flotte freigesetzt wird.

Es wurde nämlich überraschenderweise gefunden, daß es beispielsweise möglich ist, einen Wirkstoff durch Konfektionierung bzw. Beschichtung mit einem Material, das sich bei niedriger Ionenstärke besser löst als bei hoher, im folgenden „Elektrolyt-sensitives Material“ genannt, in Abhängigkeit von der Salinität bei der Anwendung freizusetzen. Als Elektrolyt-sensitive Materialien, kommen beispielsweise folgende Stoffklassen in Betracht, ohne daß die Erfindung auf diese beschränkt ist:

- a) Cellulosederivate, z.B. Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose mit verschiedenen Substitutionsgraden;
- b) Polyvinylalkohole mit verschiedenen Verseifungsgraden und Molekulargewichten;
- c) Polyelektrolyte wie z.B. Polyacrylate und besonders bevorzugt Polystyrolsulfonat.

Diese Elektrolyt-sensitiven Materialien besitzen eine gute Löslichkeit in reinem Wasser oder bei geringer Ionenkonzentration, werden aber in Gegenwart höherer Konzentrationen an Ionen, beispielsweise bei höheren Salzkonzentrationen, schwerlöslich oder sogar unlöslich. Die Konzentration an Ionen pro Volumeneinheit der jeweiligen Flotte, beispielsweise die Salzkonzentration, die benötigt wird, um die Elektrolyt-sensitiven Materialien oder Substanzen unlöslich zu machen, hängt von einer Zahl von Parametern ab, beispielsweise insbesondere von der Natur des verwendeten Elektrolyt-sensitiven Materials, und liegt bei Waschmitteln beispielsweise im Bereich von ...?... bis ...?..., besonders bevorzugt im Bereich von ...?... bis ...?..., beispielsweise bei ...?..., bei insbesondere maschinellen Geschirrspülmitteln beispielsweise im Bereich von ...?... bis ...?..., besonders bevorzugt im Bereich von ...?... bis ...?..., beispielsweise bei ...?....

Erfnungsgemäß sind Waschmittel-Portionen, Spülmittel- Portionen oder Reinigungsmittel-Portionen mit besonderem Vorteil verwendbar und daher weiter bevorzugt, in denen der/die die Freisetzung wenigstens einer waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Komponente steuernde(n) (physiko-)chemi-sche(n) Schalter eine oder mehrere Komponente(n) ist/sind, die bei einer Änderung der  $H^+$ -Ionen-Konzentration (der pH-Wertes) in der Wasch-, Spül- oder Reinigungsflotte eine Änderung der physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften erfährt/erfahren.

Betrachtet man nämlich den Prozeß des maschinellen Waschens oder Geschirrspülens, so liegt während des Wasch- oder Spülgangs der pH-Wert der Wasch- oder Spülflotte bei etwa 10. Der Grund hierfür ist, daß die wesentlichen, im Markt erhältlichen Produkte für das maschinelle Waschen oder Geschirrspülen alkali-haltig sind.

Bei der überwiegenden Mehrzahl der heute auf dem Markt erhältlichen Waschmaschinen und Geschirrspülmaschinen sind die Waschvorgänge bzw. Reinigungsvorgänge so programmiert, daß die Waschflotte bzw. Spülflotte nach dem Hauptwaschgang bzw. Hauptspülgang abgepumpt wird und durch Frischwasser ersetzt wird. Dabei kommt es, unabhängig von der Temperatur des zugeleiteten Wassers, zu einem Abfall des pH-Werts um etwa 1 bis 2 pH-Einheiten. Der genaue Wert des pH-Abfalls ist hierbei von der in der Maschine verbleibenden Restlaugen-Menge abhängig, die bei etwa 2 % liegt. Es hat sich nun gezeigt, daß die in dieser Stufe des Waschvorgangs bzw. Spülvorgangs eintretende pH-Wert-Änderung dazu genutzt werden kann, waschaktive, spülaktive oder reinigungsaktive Wirkstoffe gezielt zu bestimmten Zeitpunkten oder während bestimmter Zeiträume des Waschvorgangs, Spülvorgangs oder Reinigungsvorgangs freizusetzen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfassen die Waschmittel-Portionen, Spülmittel-Portionen oder Reinigungsmittel-Portionen also solche (physiko-)chemischen Schalter, welche bei einer Änderung des pH-Werts der Anwendungsflotte eine Änderung der physikalisch-chemischen Eigenschaften erfahren. Insbesondere ist es bevorzugt, daß solche Substanzen als (physiko-)chemische Schalter eingesetzt werden, die infolge einer in der Anwendungsflotte auftretenden Änderung des pH-Werts eine Änderung der Löslichkeit erfahren, noch weiter bevorzugt eine erhöhte Löslichkeit in Wasser aufweisen. Alternativ oder zusätzlich sind solche Schaltersubstanzen bevorzugt, die bei einer Änderung des pH-Werts der Anwendungsflotte eine Änderung, insbesondere eine Abnahme, der Diffusionsdichte erfahren und/oder eine Änderung, besonders bevorzugt eine Beschleunigung, der Lösungskinetik erfahren und/oder eine Än-

derung, besonders bevorzugt eine Abnahme, der mechanischen Stabilität erfahren. Vorteilhaft – und daher besonders bevorzugt - sind dabei Mittel, insbesondere Waschmittel oder Geschirrspülmittel für das maschinelle Waschen oder Spülen, die eine Substanz als (physiko-)chemischen Schalter enthalten, die bei einer in der Anwendungsflotte auftretenden Änderung des pH-Werts im Bereich von 11 bis 6, vorzugsweise von 10 bis 7, noch weiter bevorzugt im Bereich von 10 bis 8, eine Änderung ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften erfährt und dabei vorzugsweise bei einem abnehmenden pH-Wert im Bereich von 10 bis 7, insbesondere von 10 bis 8, eine erhöhte Löslichkeit in Wasser aufweist und/ oder eine Abnahme der Diffusionsdichte erfährt und/oder eine Beschleunigung der Lösungskinetik erfährt und/oder eine Abnahme der mechanischen Stabilität erfährt. Eine Abnahme der Dissusionsdichte kann beispielsweise bewirken, daß sich ein Film oder ein Matrix-Material bei Änderung der Elektrolyt-Konzentration und/oder des pH-Werts partiell löst und den Zutritt der wäßrigen Flotte durch die so gebildeten Poren, Risse oder Löcher zu der waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Zubereitung oder mehreren derartigen Zubereitungen gestattet. In vergleichbarer Weise wird bei einer Beschleunigung der Lösungskinetik durch die Änderung der Elektrolyt-Konzentration bzw. die Änderung des pH-Werts erreicht, daß sich ein Film oder ein Matrixmaterial schneller löst, wie sich bei Abnahme der mechanischen Stabilität bei einer Änderung der Elektrolyt-Konzentration oder des pH-Werts zeigt, daß Formkörper aus waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Komponenten leichter zerfallen.

Geeignete Substanzen, welche als derartige (physiko-)chemische Schalter eingesetzt werden können, sind basischer Natur und sind insbesondere basische Polymere und/oder Copolymere.

Das Prinzip der pH-abhängigen Wasserlöslichkeit beruht in der Regel auf einer Protonierung oder Deprotonierung funktioneller Gruppen der Polymermoleküle, wodurch sich deren Ladungszustand entsprechend ändert. Das Polymer muß nun so beschaffen sein, daß es sich in dem bei einem bestimmten pH-Wert stabilen geladenen Zustand in Wasser löst, im ungeladenen Zustand bei einem an-

deren pH-Wert hingegen ausfällt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es dabei bevorzugt, daß die erfindungsgemäß eingesetzten Polymere bei einem höheren pH-Wert eine niedrigere Wasserlöslichkeit aufweisen als bei tieferen pH-Werten oder sogar bei einem höheren pH-Wert wasserunlöslich sind.

Polymere mit pH-abhängiger Löslichkeit sind insbesondere aus der Pharmazie bekannt. Hier werden z.B. säureunlösliche Polymere verwendet, um Tabletten einen magensaftresistenten, jedoch im Darmsaft löslichen Überzug zu geben. Solche säureunlöslichen Polymere basieren meist auf Derivaten der Polyacrylsäure, die im sauren Bereich in undissoziierter und damit unlöslicher Form vorliegt, im alkalischen Bereich, typischerweise bei pH 8 aber neutralisiert wird und als Polyanion in Lösung geht.

Auch für den umgekehrten Fall – löslich im sauren Bereich, unlöslich im alkalischen Bereich - sind im Stand der Technik Beispiele bekannt. Diese Substanzen, bei denen die Polymermoleküle meist aminosubstituierte funktionelle Gruppen oder Seitenketten tragen, werden z.B. zur Herstellung magensaftlöslicher Tablettenüberzüge genutzt. Sie lösen sich in der Regel bei pH-Werten unter 5 auf. Polymere, bei denen die Löslichkeitsänderung von löslich nach unlöslich bei höheren pH-Werten auftritt, sind aus der Pharmazie nicht bekannt, da diese pH-Werte physiologisch keine Bedeutung haben.

Besonders bevorzugte geeignete Substanzen sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung basische (Co-)Polymere, welche Aminogruppen bzw. Aminoalkylgruppen aufweisen. Comonomere können beispielsweise übliche Acrylate, Methacrylate, Maleinate oder Derivate dieser Verbindungen sein. Ein besonders geeignetes Aminoalkyl-Methacrylat-Copolymer wird von der Firma Röhm vertrieben und trägt die Handelsbezeichnung/Marke Eudragit®.

Für die Anwendung kann neben der thermodynamischen Löslichkeit auch die Auflösungskinetik einer mit einem Film überzogenen Substanz oder die Abnahme ihrer mechanischen Stabilität von Bedeutung sein. Die Lösungskinetik der erfin-

dungsgemäß eingesetzten Schaltersubstanzen ist bei Raumtemperatur bis in den alkalischen Bereich pH-Wert-abhängig, d.h. die Filme sind bei einem pH-Wert von 10 deutlich länger stabil als bei einem pH-Wert von 8,5, obwohl sie bei beiden pH-Werten thermodynamisch löslich sind.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden daher Polymere eingesetzt, deren Wasserlöslichkeit zwischen dem pH-Wert von 7 und dem pH-Wert von 6 umschlägt und die bei höheren pH-Werten schlechter löslich sind als bei niedrigeren. Geeignete Polymere enthalten, wie bereits oben beschrieben, basische Gruppen, beispielsweise primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, Iminogruppen, Amidogruppen oder Pyridingruppen, allgemein solche Gruppen, die ein quaternisierbares Stickstoffatom besitzen. Die quaternisierbaren Stickstoffatome werden bei einer Absenkung des pH-Wertes protoniert, wodurch das Polymer löslich wird. Bei höheren pH-Werten liegt das Molekül im ungeladenen Zustand vor und ist somit unlöslich. In der Regel erfolgt der Übergang – im folgenden „Schaltpunkt“ genannt – abhängig vom  $pK_B$ -Wert der basischen Gruppen und auch abhängig von deren Dichte entlang der Polymerkette, im Bereich saurer pH-Werte. Die Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen gemäß der vorliegenden Erfindung umfassen daher ferner Portionen mit einem Polymer, bei dem der Schaltpunkt in einem Bereich zwischen pH 6 und 7 liegt.

Diese Verschiebung des Schaltpunktes eines für die Zwecke der vorliegenden Erfindung geeigneten Polymers gelingt im Prinzip auf folgende Weise: Abhängig vom  $pK_B$ -Wert der funktionellen Gruppen des Polymers ändert sich im Bereich höherer pH-Werte der Ladungszustand des Polymers in Lösung nur noch sehr wenig. Daher muß es gelingen, die Löslichkeit des Polymers mit einer geringen Änderung des Ladungszustandes des Polymers entscheidend zu beeinflussen. Das Polymer muß also genau eine solche Hydrophilie aufweisen, daß es in völlig ungeladenem Zustand unlöslich, jedoch bei einer bereits geringen Aufladung, beispielsweise durch Protonierung, löslich wird.

**Zur Einstellung der Hydrophilie können folgende Methoden eingesetzt werden:**

- **Copolymerisation eines Monomers mit basischer Funktion mit einem hydrophileren Monomer.** Durch das Einbauverhältnis der jeweiligen Comonomeren wird der Schaltpunkt beeinflußt.
- **Hydrophilierung des basische Gruppen tragenden Polymers durch eine polymeranaloge Umsetzung.** Durch den Modifikationsgrad wird der Schaltpunkt beeinflusst.

Neben der einfachen Hydrophilierung ist es auch möglich, basische Funktionen verschiedener  $pK_B$ -Werte einzuführen. Durch das Verhältnis beider Gruppen und die resultierende Hydrophilie des Moleküls kann der Schaltpunkt beeinflusst werden.

**Ein besonders bevorzugtes Polymer dieser Substanzklasse ist ein N-oxidiertes Polyvinylpyridin.**

Die erfindungsgemäßen und erfindungsgemäß eingesetzten pH-Shift-sensitiven Schalter lassen sich für alle Anwendungen, insbesondere im Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel-Bereich einsetzen, in denen ein Wirkstoff bei einer Senkung des pH-Werts aus dem Alkalischen hin zum Neutralen freigesetzt werden soll. Dies kann sowohl im Bereich des Waschens in der Waschmaschine als auch beim maschinellen Geschirrspülen der Fall sein. Insbesondere sind erfindungsgemäß Spülmittel-Portionen umfaßt, in denen Komponenten einer Spülmittel-Rezeptur für das maschinelle Geschirrspülen, (z.B. Tenside, Parfüm, Soil Repellant, Säure, Komplexiermittel, Buildersubstanzen etc., bzw. Zubereitungen, die diese Wirkstoffe enthalten) mit dem erfindungsgemäßen Polymer zu formuliert werden, so daß diese Komponenten im Hauptspülgang bei hohem pH-Wert nicht in die Spülflotte freigesetzt werden, jedoch im nachfolgenden Klarspülgang mit niedrigerem pH-Wert, bei dem das Polymer wasserlöslich wird, freigesetzt werden.

Das pH-Wert-abhängig lösliche Polymer kann dabei sowohl als Coating- als auch als Matrixmaterial, Binde- oder Sprengmittel für die zu einem späteren Zeitpunkt bzw. über einen späteren Zeitraum freizusetzenden Komponenten verwendet werden. Es ist dabei nicht erforderlich, daß sich das Polymer bei den für das Polymer inhärenten pH-Bedingungen zur Freisetzung des Wirkstoffes vollständig löst. Es genügt vielmehr, wenn sich beispielsweise die Permeabilität eines Polymerfilmes ändert und z.B. die Penetration von Wasser in die Wirkstoff-Formulierung und ein Ausschleppen der gelösten Komponenten durch die gebildeten Löcher oder Poren ermöglicht wird. Dadurch kann in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen ein Sekundäreffekt, z.B. die Aktivierung eines Brausessystems oder die Quellung eines in Wasser quellbaren Sprengmittels, die insbesondere aus der Pharmazie bekannt sind, für die vollständige Freisetzung des/der waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Wirkstoffe(s) sorgen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden zusätzlich zu den obengenannten Schaltern sogenannte pH-Shift-Booster eingesetzt. Hierdurch kann zumindest im überwiegenden Maße verhindert werden, daß nach dem Klarspülgang Rückstände, die insbesondere aus der pH-Wert-abhängig löslichen Polymer-Substanz selbst bestehen, in der Anwendungsflotte gefunden werden.

Geeignete pH-Shift-Booster sind im Sinne dieser Erfindung alle Substanzen und Formulierungen, die in der Lage sind, das Ausmaß der Verschiebung des pH-Wertes (des pH-Shifts) entweder lokal, d.h. in der direkten Umgebung der jeweils verwendeten, für eine Verschiebung des pH-Wertes sensitiven Substanz, oder auch generalisiert, d.h. in der gesamten Spülflotte, zu vergrößern. Hierzu zählen – um eine Gruppe von erfindungsgemäß besonders gut als pH-Shift-Booster geeigneten Substanzen zu nennen – alle organischen und/oder anorganischen wasserlöslichen Säuren bzw. sauer reagierende Salze, insbesondere mindestens eine Substanz aus der Gruppe der Alkylbenzolsulfonsäuren, Alkylschwefelsäuren, Citronensäure, Oxalsäure und/oder Alkalimetallhydrogensulfate. Die ge-

nannten Substanzen können allein oder in einer Kombination von zwei oder mehreren von ihnen verwendet werden.

Der pH-Shift-Booster kann in das Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel eingearbeitet werden. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist es aber auch möglich, den pH-Shift-Booster entweder nach Ende des Hauptwasch- oder Hauptspülgangs bzw. zu Beginn des Nachwasch- oder Klarspülgangs von außen zuzuführen, beispielsweise in den entsprechenden Einfüllschacht bzw. die entsprechende Dosierkammer der Maschine einzubringen oder durch ein spezielles Delivery-System (durch Beschichtung mit einem sich langsam lösenden Beschichtungsmittel) oder durch Diffusion aus einem Matrixmaterial oder Umhüllungsmaterial im Zusammenhang mit einem Formkörper oder dessen Umhüllung freizusetzen.

Die Erfindung sieht in einer weiteren Ausführungsform vor, daß die erfindungsgemäße Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion mindestens zwei Schalter enthält, von denen mit Vorteil maximal einer der Temperatursteuerung unterliegt. Durch die Verwendung zweier oder mehrerer Schalter wird es ermöglicht, daß mindestens zwei unterschiedlich wirkende Schalter die kontrollierte Freisetzung eines waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Wirkstoffs oder einer Kombination derartiger Wirkstoffe verbessern oder gar verfeinern. Zum anderen ist es aber auch denkbar, daß zwei unterschiedlich wirkende Schalter die kontrollierte Freisetzung zweier oder mehrerer verschiedener verschiedener waschaktiver, spülaktiver oder reinigungsaktiver Wirkstoffe oder Kombinationen verschiedener Wirkstoffe zu unterschiedlichen Zeitpunkten oder in verschiedenen Zeiträumen des Wasch-, Spül- oder Reinigungsvorgangs bewirken.

Insbesondere ist es im Rahmen dieser Ausführungsform der Erfindung bevorzugt, daß mindestens zwei Schalter, die nicht oder nicht allein der Temperatursteuerung unterliegen, in der Waschmittel-Portion, Spülmittel-Portion oder Reinigungsmittel-Portion enthalten sind, beispielsweise bei einem Formkörper mit einer Kavität oder Mulde als Kavitäts- oder Muldenfüllung enthalten sind. Dabei

kann es durchaus von Vorteil sein, wenn mehrere (physiko-)chemische Schalter, von denen mindestens einer nicht oder nicht allein der Temperatursteuerung unterliegt, in der Kavitäts- oder Muldenfüllung enthalten sind.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird dabei einer der oben genannten (physiko-)chemischen Schalter, beispielsweise ein pH-Shift-sensitiver Schalter oder Elektrolyt-sensitiver Schalter, mit einem Schalter kombiniert, welcher der Temperatursteuerung unterliegt. Hierbei sind insbesondere sogenannte inverse Temperaturschalter, die durch sogenannte LCST-Substanzen realisiert werden können, bevorzugt. Bei LCST-Substanzen handelt sich um Substanzen, die bei niedrigen Temperaturen eine bessere Löslichkeit aufweisen als bei höheren Temperaturen. Sie werden auch als Substanzen mit niedriger unterer kritischer Entmischungstemperatur (low critical solubility temperature) oder mit niedrigem unteren Trübungs- oder Flockpunkt bezeichnet. Je nach Anwendungsbedingungen sollte die untere kritische Entmischungstemperatur zwischen Raumtemperatur und der Temperatur der Wärmebehandlung im jeweiligen Wasch-, Spül- oder Reinigungsprozess liegen, zum Beispiel zwischen 20°C und 120 °C, vorzugsweise zwischen 30°C und 100°C, liegen, insbesondere zwischen 30°C und 50°C. Die LCST-Substanzen sind vorzugsweise ausgewählt aus alkylierten und/oder hydroxyalkylierten Polysacchariden, Celluloseethern, Polyisopropylacrylamid, Copolymeren des Polyisopropylacrylamids sowie Mischungen einer oder mehrerer dieser Substanzen.

Beispiele für alkylierte und/oder hydroxyalkylierte Polysaccharide sind Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC), Ethyl-(hydroxyethyl)-cellulose (EHEC), Hydroxypropylcellulose (HPC), Methylcellulose (MC), Ethylcellulose (EC), Carboxymethylcellulose (CMC), Carboxymethylmethylcellulose (CMMC), Hydroxybutylcellulose (HBC), Hydroxybutylmethylcellulose (HBMC), Hydroxyethylcellulose (HEC), Hydroxyethylcarboxymethylcellulose (HECMC), Hydroxyethylethylcellulose (HEEC), Hydroxypropylcellulose (HPC), Hydroxypropylcarboxymethylcellulose (HPCMC), Hydroxyethylmethylcellulose (HEMC), Methylhydroxyethylcellulose (MHEC), Methylhydroxyethylpropylcellulose (MHEPC) und Propylcellulose (PC).

Weitere Beispiele für LCST-Substanzen sind Celluloseether sowie Gemische von Celluloseethern mit Carboxymethylcellulose (CMC). Weitere Polymere, die eine untere kritische Entmischungstemperatur in Wasser zeigen und die ebenfalls geeignet sind, sind Polymere von Mono- oder Di-N-substituierten Acrylamiden mit Acrylaten und/oder Acrylsäuren oder Gemische von miteinander verschlungenen Netzwerken der oben genannten (Co-) Polymere. Geeignet sind außerdem Polyethylenoxid oder Copolymere davon, wie Ethylenoxid-Propylenoxid-Copolymere, Ppropfcopolymere von alkylierten Acrylamiden mit Polyethylenoxid, Polymethacrylsäure, Polyvinylalkohol und Copolymere davon, Polyvinylmethylether, bestimmte Proteine wie Poly(VATGVV), eine sich wiederholende Einheit aus dem natürlichen Protein Elastin und bestimmte Alginat. Gemische aus diesen Polymeren mit Salzen oder Tensiden können ebenfalls als LCST-Substanz verwendet werden. Durch derartige Zusätze oder durch den Vernetzungsgrad der Polymere kann die untere kritische Entmischungstemperatur (LCST) modifiziert werden

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung wird ein pH-sensitiver Schalter mit einer LCST-Substanz kombiniert. Vorzugsweise enthält diese Kombination zusätzlich einen pH-Shift-Booster.

Gemäß einer anderen, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann eine Waschmittel-Portion, Spülmittel-Portion oder Reinigungsmittel-Portion gemäß der vorliegenden Erfindung auch andere Schalter enthalten. Infrage kommen beispielsweise Schalter, die eine Enzym-gesteuerte Freisetzung waschaktiver, spülaktiver oder reinigungsaktiver Wirkstoffe zu zumindest zwei unterschiedlichen Zeitpunkten oder während zumindest zweier verschiedener Zeiträume bewirken können. Derartige Schalter für eine Enzym-gesteuerte Wirkstoff-Freisetzung werden in der parallelen Patentanmeldung mit dem Titel „Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion mit Enzym-kontrollierter Wirkstoff-Freisetzung“ beschrieben. Als Enzyme kommen in besonders bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung Proteasen, Amylasen, Cellulasen und/oder Lipa-

sen in Betracht, während als Enzym-sensitive Substanzen Cellulose und ihre Derivate, Stärke und ihre Derivate, partiell oxydierte Stärkederivate, Glyceride, Proteine und deren Mischungen verwendet werden können. Derartige Enzym-gesteuerte Schalter können in Kombination mit den Schaltern der Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen der vorliegenden Erfindung verwendet werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird ein enzym sensitiver Schalter mit einer LCST-Substanz kombiniert.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein pH-Shift-sensitiver Schalter, vorzugsweise in Kombination mit einem pH-Shift-Booster, mit einem enzym sensitiven Schalter kombiniert.

Mit besonderem Vorteil können sowohl ein pH-Shift-sensitiver Schalter, vorzugsweise in Kombination mit einem pH-Shift-Booster, als auch ein enzym sensitiver Schalter und eine LCST-Substanz eingesetzt werden.

Als andere Schalter kommen neben Enzym-sensitiven Schaltern auch Redox-Schalter in Frage, also solche Schalter, mit deren Hilfe die Freisetzung waschaktiver, spülaktiver oder reinigungsaktiver Wirkstoffe zu zumindest zwei unterschiedlichen Zeitpunkten oder während zumindest zweier verschiedener Zeiträume im Rahmen einer Redox-Reaktion bewirkt werden kann. Derartige Red-ox-sensitive Schalter werden in der parallelen Patentanmeldung mit dem Titel „Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion mit Redox-kontrollierter Wirkstoff-Freisetzung“ beschrieben. Als Redox-sensitive Materialien kommen in besonders bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung oxidationsempfindliche organische und anorganische Substanzen und Polymere in Frage. Ein Beispiel für ein Redox-sensitives Material ist Polyvinylpyridin. Als Oxidationsmittel verwendet werden kann beispielsweise ein Percarbonat, letzteres insbesondere in Kombination mit einem Bleichaktivator wie z. B. TAED. Derartige durch eine Redox-Reaktion gesteuerte Schalter können in Kombination mit den Schaltern der

Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen der vorliegenden Erfindung verwendet werden.

In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird ein Redox-sensitiver Schalter zusammen mit einer LCST-Substanz und/oder einem pH-Shift-sensitiven Schalter, vorzugsweise in Kombination mit einem pH-Shift-Booster, eingesetzt. Weiterhin ist es bevorzugt alle drei Schalter, also einen pH-Shift-sensitiven Schalter, einen Redox-sensitiven Schalter und einen einer Temperatursteuerung unterliegenden Schalter wie beispielsweise eine LCST-Substanz, insbesondere in Kombination mit einem pH-Shift-Booster, einzusetzen.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sieht vor, einen Redox-sensitiven Schalter mit einem enzym-sensitiven Schalter zu kombinieren. Zusätzlich kann diese Kombination wieder eine LCST-Substanz und/oder einen pH-Shift-sensitiven Schalter, insbesondere in Kombination mit einem pH-Shift-Booster, aufweisen.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält die Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion gemäß der Erfindung einen Elektrolyt-sensitiven Schalter und einen oder mehrere der vorgenannten pH-Shift-sensitiven Schalter, gegebenenfalls in Kombination mit einem pH-Shift-Booster, einem Enzym-sensitiven Schalter, einem Redox-sensitiven Schalter und einer LCST-Substanz.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen liegen in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung in fester Form vor, beispielsweise als Pulver, Granulat, Agglomerat, Pellet, Walzenkompaktat und/oder Extrudat. Insbesondere bevorzugt ist jedoch die Ausführungsform des eine Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion darstellenden Formkörpers, wobei pro Anwendung in einem Wasch-, Spül- oder Reinigungsvorgang ein oder mehrere Formkörper eingesetzt werden kann/können. Besonders vorteilhaft ist die Ausgestaltung als Tablette oder als Kapsel. Dabei ist

es möglich, daß auch ein oder mehrere Tablette(n) und/oder eine oder mehrere Kapsel(n), gegebenenfalls zusammen mit Pulver, Granulaten, Agglomeraten, Pellets, Walzenkompaktaten und/oder Extrudaten, eingesetzt werden. Vorteilhafterweise werden zwei oder mehrere Formkörper oder die angesprochenen Mischungen verschiedener Ausgestaltungen in einer Umhüllung wie in einem Beutel oder in einer Folie angeboten, der oder die entweder vor der Benutzung geöffnet wird/werden, so daß die Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion in die Dosierkammer der Waschmaschine oder des Geschirrspülers eingebracht werden kann, oder der/die wasserlöslich ist/sind, so daß er/sie mit der waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Zubereitung zusammen in die Maschine eingeführt werden kann/können, ohne daß nach dem Wasch-, Spül- oder Reinigungsvorgang Reste davon zurückbleiben. Hierbei ist eine Dosierung über die Dosierkammer ebenso möglich wie über die Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel-Kammer der jeweiligen Maschine.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform stellt eine Tablette mit runder, ovaler oder rechteckiger bis quaderförmiger Grundfläche dar, die abgerundete Ecken und Kanten aufweisen kann. Es kann sich dabei um einschichtige weiße oder farbige Tabletten, die vorzugsweise andersfarbige Sprenkel aufweisen, aber auch um mehrschichtige, mindestens zweischichtige Tabletten handeln, die insbesondere mindestens zwei Farben, von denen eine weiß sein kann, beinhaltet.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung weisen die ein- oder mehrschichtigen Formkörper und insbesondere Tabletten mindestens eine Kavität auf. Diese Kavität kann so gestaltet sein, daß sie von der oberen Fläche bis zur unteren Grundfläche reicht und der Formkörper somit einen Ring um einen Hohlraum bildet. In einer weiteren bevorzugten Ausführungform der Erfindung ist die Kavität so gestaltet, daß sie nicht von der oberen Fläche bis zur unteren Grundfläche reicht, sondern lediglich eine Mulde bildet, die entweder nur über eine Schicht oder aber auch über mehrere Schichten der Tablette ausgebildet sein kann. Insbesondere haben derartige Mulden eine runde, ovale oder rechteckige bis quaderförmige Grundfläche.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Kavität und vorzugsweise die Mulde einen Teil der Gesamtzusammensetzung des Mittels. Dabei kann dieser Teil der Gesamtzusammensetzung einen Teil der Kavität oder der Mulde oder die gesamte Kavität oder Mulde ausfüllen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird/werden eine oder mehrere bei erhöhter Temperatur flüssige Mischung(en), die waschaktive, spülaktive oder reinigungsaktive Komponenten neben Trägern und Hilfsstoffen umfassen kann/können, beispielsweise in Form einer Schmelze, in die Kavität oder Mulde gebracht. Die Schmelze erstarrt beim Erkalten.

Alternativ hierzu ist es auch möglich, die Kavitäts- bzw. Muldenfüllung separat herzustellen und anschließend in die Kavität bzw. Mulde einzusetzen. Die Kavitäts- oder Muldenfüllung kann dann fest, beispielsweise durch Verkleben, oder lose in der Kavität bzw. Mulde, beispielsweise in Form einer Steckverbindung, vorliegen. Die separat hergestellte Kavitäts- bzw. Muldenfüllung kann auf verschiedene Weise hergestellt werden. Bevorzugte Verfahren umfassen dabei das Herstellen eines nicht gepreßten Formkörpers, insbesondere eines erstarrten Schmelze-Körpers, oder eines verpreßten Körpers. Insbesondere die separat hergestellten Füllkörper können eine andere als durch die Kavität oder Mulde vorgegebene Form annehmen. So ist es beispielsweise möglich, daß die Mulde eine halbkreisförmige Öffnung in einer Tablette darstellt und die Füllung in Kugelform vorliegt, letztere aber möglicherweise einen kleineren Durchmesser als die halbkreisförmige Mulde aufweist. Andererseits ist es auch denkbar, daß die Mulde eine ovale Grundfläche hat, die Füllung aber eine Kugelform aufweist. Insbesondere ist es aber bevorzugt, daß der Formkörper einschließlich der Kavitäts- bzw. Muldenfüllung eine plane oder nahezu plane Oberfläche aufweist.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung sieht vor, daß die Kavität innenliegend ist und ihre Füllung von außen nicht sichtbar ist. Der eigentliche Formkörper und insbesondere die eigentliche Tablette stellen damit einen Mantel dar, der die insbesondere gefüllte Kavität vollständig umschließt. Die Kavitätsfüllung kann wiederum auf die bereits beschriebene Weise entweder separat als Schmelzkör-

per oder Preßkörper hergestellt und anschließend zum endgültigen Formkörper vergossen oder verpreßt worden sein, oder die Kavitätsfüllung wird in Form einer Schmelze in einen vorverpreßten Formkörper gebracht, und dieser wird anschließend zum endgültigen Formkörper verpreßt.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sieht die Erfindung vor, daß die Kavitäts- oder Muldenfüllung mindestens einen Schalter zur kontrollierten Wirkstoff-Freisetzung enthält, der nicht oder nicht allein der Temperatursteuerung unterliegt.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung liegt der Formkörper als Kapsel vor. Werden nur Teile der Gesamtzusammensetzung verkapselt, so ist es möglich, daß die genannten Schaltersysteme in die Kapselhülle eingearbeitet werden. Für Beutel gilt analoges.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es insbesondere bevorzugt, Tenside, Duftstoffe, Farbstoffe, Bleichmittel, bevorzugt einen Aktivchlorträger, Säuren, bevorzugt Citronensäure, Amidosulfonsäure oder Hydrogensulfat, Phosphonate, Komplexbildner, Tenside mit komplexierenden Eigenschaften, Builder und Co-builder kontrolliert freizusetzen. Es entspricht einer in der Praxis ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, maschinelle Geschirrspülmittel bereitzustellen, die gleichzeitig einen Klarspüler enthalten, der im Klarspülgang kontrolliert freigesetzt wird. Insbesondere bevorzugte Wirkstoffe sind dabei nichtionische Tenside, welche einen klarspülenden Effekt und einen Schmelzpunkt oberhalb der Raumtemperatur, also oberhalb von 20 °C, besonders bevorzugt zwischen 25 und 60 °C und insbesondere zwischen 26,6 und 43,3 °C, aufweisen.

Geeignete nichtionische Tenside, die Schmelz- bzw. Erweichungspunkte im genannten Temperaturbereich aufweisen, sind beispielsweise schwachschäumende nichtionische Tenside („Niotenside“), die bei Raumtemperatur fest oder hochviskos sein können. Werden bei Raumtemperatur hochviskose Niotenside eingesetzt, so ist bevorzugt, daß diese eine Viskosität oberhalb von 20 Pas, vorzugs-

weise oberhalb von 35 Pas und insbesondere oberhalb 40 Pas, aufweisen. Auch Niotenside, die bei Raumtemperatur wachsartige Konsistenz besitzen, sind bevorzugt.

Bevorzugt als bei Raumtemperatur feste einzusetzende Niotenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten Niotenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen (PO/EO/PO)-Tenside. Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich darüber hinaus durch gute Schaumkontrolle aus.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das nicht-ionische Tensid mit einem Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur ein ethoxyliertes Niotensid, das aus der Reaktion von einem Monohydroxyalkanol oder Alkylphenol mit 6 bis 20 C-Atomen mit vorzugsweise mindestens 12 Mol, besonders bevorzugt mindestens 15 Mol; insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol bzw. Alkylphenol hervorgegangen ist.

Ein besonders bevorzugtes bei Raumtemperatur festes, einzusetzendes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C<sub>16-20</sub>-Alkohol), vorzugsweise einem C<sub>18</sub>-Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten „narrow range ethoxylates“ besonders bevorzugt.

Besonders bevorzugt sind dabei C<sub>6-20</sub>-Monohydroxyalkanole oder C<sub>6-20</sub>-Alkylphenole oder C<sub>16-20</sub>-Fettalkohole mit mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol.

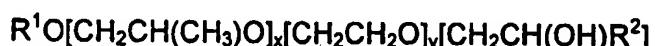
Das bei Raumtemperatur feste Niotensid besitzt vorzugsweise zusätzlich Propylenoxideinheiten im Molekül. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15

Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanole oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropyle Blockcopolymereinheiten aufweisen. Der Alkohol- bzw. Alkylphenolteil solcher Niotensidmoleküle macht dabei vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% der gesamten Molmasse solcher Niotenside aus. Bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß der Kernformkörper als Inhaltsstoff ethoxylierte und propoxylierte Niotenside enthält, bei denen die Propylenoxideinheiten im Molekül bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids ausmachen.

Weitere besonders bevorzugt einzusetzende Niotenside mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur enthalten 40 bis 70% eines Polyoxypropyle/Polyoxyethylen/Polyoxypropyle-Blockpolymerblends, der 75 Gew.-% eines umgekehrten Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropyle mit 17 Mol Ethylenoxid und 44 Mol Propylenoxid und 25 Gew.-% eines Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropyle, initiiert mit Trimethylolpropan und enthaltend 24 Mol Ethylenoxid und 99 Mol Propylenoxid pro Mol Trimethylolpropan.

Nichtionische Tenside, die mit besonderem Vorzug eingesetzt werden können, sind beispielsweise unter dem Namen Poly Tergent® SLF-18 von der Firma Olin Chemicals erhältlich.

Weiterhin sind nichtionische Tenside der nachfolgenden Formel bevorzugt



in der  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoff-Rest mit 4 bis 18 Kohlenstoff-Atomen oder Mischungen hieraus steht,  $R^2$  einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoff-Rest mit 2 bis 26 Kohlenstoff-

.Atomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 und y für einen Wert von mindestens 15 steht.

Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoff-Reste mit 1 bis 30 Kohlenstoff-Atomen stehen, R<sup>3</sup> für H oder einen Methylrest, Ethylrest, n-Propylrest, iso-Propyl, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert x = 2 ist, kann jedes R<sup>3</sup> in der obigen Formel unterschiedlich sein. R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoff-Reste mit 6 bis 22 Kohlenstoff-Atomen, wobei Reste mit 8 bis 18 Kohlenstoff-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest R<sup>3</sup> sind H, -CH<sub>3</sub> oder -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R<sup>3</sup> in der obigen Formel unterschiedlich sein, falls x = 2 ist. Hierdurch kann die Alkylenoxid-Einheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R<sup>3</sup> ausgewählt werden, um Ethylenoxid- (R<sup>3</sup> = H) oder Propylenoxid- (R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>) Einheiten zu bilden, die in jeder beliebigen Reihenfolge aneinandergefügt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x-Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

Insbesondere bevorzugte endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierte) Alkohole der obenstehenden Formel weisen Werte von  $k = 1$  und  $j = 1$  auf, so daß sich die vorstehende Formel zu



vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  wie oben definiert und  $x$  steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste  $R^1$  und  $R^2$  9 bis 14 C-Atome aufweisen,  $R^3$  für H steht und  $x$  Werte von 6 bis 15 annimmt.

Faßt man die letztgenannten Aussagen zusammen, so sind endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierte) Niotenside der Formel



bevorzugt, in der  $R^1$  und  $R^2$  für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen,  $R^3$  für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht,  $x$  für Werte zwischen 1 und 30,  $k$  und  $j$  für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen, wobei Tenside des Typs



in denen  $x$  für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18 steht, besonders bevorzugt sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Kavitäts- oder Muldenfüllungen eingesetzt, die ein nicht-ionisches Tensid oder eine Tensidmischung mit Klarspülendem Effekt in Mengen von 20 bis 50 Gew.-%, einen oder mehrere (physiko-)chemische Schalter, gegebenenfalls in Kombination mit einem

Temperatur-sensitiven Schalter in Mengen von 40 bis 70 Gew.-% und optional einen pH-Shift-Booster in Mengen von 2 bis 15 Gew.-%, insbesondere in Mengen bis 10 Gew.-%, enthalten, wobei sich die Gew.-%-Angaben auf die Füllungen beziehen.

Ansonsten können die insbesondere festen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen herkömmliche Inhaltsstoffe in herkömmlichen Mengen enthalten. Hier wird auf die einschlägige Fachliteratur und die obige detaillierte Beschreibung verwiesen. Insbesondere ist es bevorzugt, die erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen mit einem herkömmlichen Brausesystem, beispielsweise aus Carbonat und Citronensäure, auszustatten, wobei es insbesondere bevorzugt sein kann, daß die Kavitäts- oder Muldenfüllung zusätzlich ein derartiges Brausesystem aufweist. Dieses Brausesystem kann dadurch aktiviert werden, daß sich die Wasserdurchlässigkeit der Beschichtung mit dem Material des (physiko-)chemischen Schalters infolge der Veränderung des jeweils relevanten Parameters während des Wasch-, Spül- oder Reinigungsgangs ändert. Alternativ zu einem Brausesystem kann auch ein beispielsweise aus der Pharmazie oder aus der Waschmitteltechnologie bekanntes Sprengmittel eingesetzt werden.

Für einen Einsatz in Textilwaschmitteln mit einer Freisetzung zu einem bestimmten Zeitpunkt des Waschprozesses, z.B. in den Spülgängen, kommen in Betracht:

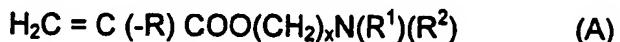
Avivagekomponenten, Enzyme, Alkalien, Säuren, Duftstoffe, Farbstoffe, Fluoreszenzmittel, optische Aufheller, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, antimikrobielle Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Antistatika, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, UV-Absorber und beliebige Gemische der voranstehenden waschaktiven Komponenten.

Die vorliegende Erfindung kann insbesondere bei festen maschinellen Geschirrspülmitteln benutzt werden, um Aktivstoffe über den Hauptspülgang hinweg in

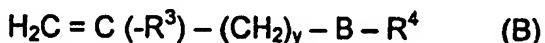
den Klarspülgang zu transportieren. Dabei wird eine Formulierung, die z.B. Klarspültensid oder auch andere der oben aufgeführten Wirkstoffe enthält, mit einem Elektrolyt-sensitiven Material und/oder einem pH-Shift-sensitiven Material beschichtet oder in eine Matrix aus einem Elektrolyt-sensitiven Material und/oder pH-Shift-sensitiven Material eingearbeitet. Diese Formulierung wird anschließend zusammen mit der/den üblichen spülaktiven Komponente(n) formuliert, z.B. einem Pulverreiniger beigegeben oder mit einem Formkörper verbunden. Es ist dabei, ebenso wie bei dem pH-Shift-sensitiven Schalter, nicht unbedingt erforderlich, daß sich das elektrolytsensitive Material bei den entsprechenden Elektrolyt- oder pH-Bedingungen im Klarspülgang zur Freisetzung des spülaktiven Wirkstoffes vollständig löst. Es genügt vielmehr, wenn sich die Permeabilität des Elektrolyt- oder pH-Shift-sensitiven Filmes oder der entsprechenden Matrix ändert und z.B. die Penetration von Wasser in die Wirkstoff-Formulierung ermöglicht wird. Dadurch kann ein Sekundäreffekt, z.B. die Aktivierung eines Brausesystems für die vollständige Freisetzung des Wirkstoffes sorgen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Zubereitungen mit mehreren waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Komponenten bereitgestellt, in denen in einer späteren Stufe des Waschverfahrens, Spülverfahrens oder Reinigungsverfahrens in die jeweilige Flotte freizusetzende Komponenten wie beispielsweise Klarspültenside, Säuren (wie z. B. Citronensäure), Duftstoffe, Soil Repellents, Enzyme, Katalysatorem, Bleiche usw. in Mitteln für das maschinelle Geschirrspülen mit einem pH-Shift-sensitiven Coating versehen, unter Verwendung eines pH-Shift-sensitiven Bindemittels zu einer waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Zubereitung konfektioniert oder unter Verwendung eines pH-Shift-sensitiven Matrixmaterials zu einer waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Zubereitung konfektioniert werden. Das so erhaltene gecoatete oder konfektionierte Produkt enthält darüber hinaus weitere übliche waschaktive, spülaktive oder reinigungsaktive Komponenten von Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen, wie sie oben im Detail beschrieben wurden.

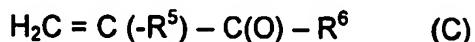
Eine Einstellung des Schaltpunkts auf einen für praktische Zwecke brauchbaren pH-Wert von 10 bis 8, ganz besonders von 10 bis 8,5, gelingt dadurch, daß man an sich bekannte basische Monomere der allgemeinen Formel (A)



worin R für H oder  $\text{CH}_3$  steht,  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander für Alkyl-Reste mit 1 bis 3 Kohlenstoff-Atomen stehen und x für eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht, als wiederkehrende Einheiten mit einem hydrophoben, in Wasser unlöslichen oder schwer löslichen Monomer der allgemeinen Formel (B)



worin  $\text{R}^3$  für H,  $\text{CH}_3$  oder  $\text{COOH}$  steht,  $\text{R}^4$  für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, B für  $\text{C}(\text{O})\text{O}$  oder  $\text{OC}(\text{O})$  steht und y für 0 oder 1 steht, und einem wasserlöslichen Monomer der allgemeinen Formel (C)



worin  $\text{R}^5$  für H oder  $\text{CH}_3$  steht und  $\text{R}^6$  für eine unsubstituierte oder beispielsweise mit einer N,N-Dimethylaminopropyl-Gruppe substituierte Aminogruppe oder für eine Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest oder für einen Polyethylenglykol-Rest steht, copolymerisiert, wobei die Löslichkeit des Copolymers durch das molare Verhältnis der genannten Monomereinheiten eingestellt werden kann. Bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel (A) sind beispielsweise N,N-Dimethylaminoethyl(meth-)acrylat und N,N-Dimethylaminopropyl(meth-)acrylat. Als bevorzugte Verbindungen der obigen allgemeinen Formel (B) kommen beispielsweise (Meth-) Acrylsäureester mit vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Vinylacetat oder Alkylitaconate mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Akylrest in Betracht. Als Verbindungen der allgemeinen Formel (C) können N,N-Dimethylaminopropyl(meth-) acrylamid, 2-Hydroxyeth-yl(meth-)

acrylat oder (Meth-) Acrylsäureester von Polyethyenglykolen in Frage. Das Verhältnis der wiederkehrenden Einheiten (A) : (B) : (C) zur Summe der drei Komponenten liegt im Bereich von [0,1 bis 0,7] : [0,05 bis 0,6] : [0,1 bis 0,7], bezogen auf [(A) + (B) + (C)].

Mit einem derartigen pH-Shift-sensitiven Copolymer können waschaktive, spülaktive oder reinigungsaktive Komponenten, deren Freisetzung in die Flotte erst zu einem relativ späten Zeitpunkt des Wasch-, Spül- oder Reinigungsverfahrens erwünscht ist, überzogen, konfektioniert oder eingebettet werden. Im Ergebnis werden die so behandelten waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Stoffe erst in einem relativ späten Verfahrensschritt freigesetzt, wenn der pH-Wert der Anwendungsflotte von > 10 auf < 8,5 und weiter abgesunken ist und das Copolymer aufgrund des pH-Shifts löslich geworden ist.

Die genannten waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Wirkstoffe können auf an sich bekannte Weise konfektioniert werden. Beispielhaft seien folgende Verfahrensweisen genannt: Der/die Wirkstoff(e) können an ein geeignetes Trägermaterial adsorbiert werden. Beispiele für den Träger sind hochporöse Substanzen verschiedener Stoffklassen wie z. B. hochdisperse Kieselsäure; Zeolithen (z. B. Wessalith-Typen wie P oder XD), poröse Polymergele wie z. B. das Handelsprodukt mit der Bezeichnung Polypore E200 (Firma ...?...; Allyl-methacrylat Crosspolymer); Templatstrukturen wie beispielsweise hochporöse silicatische Stoffe, die durch Keramisierung von Tensidassoziaten gewonnen werden, oder Bentonit. Das Verhältnis Träger/Aktivsubstanz kann vorzugsweise im Bereich von 3 : 1 bis 1 : 5 liegen, bezogen auf das Gewicht. Das Produkt sollte eine noch rieselfähige, granuläre Struktur aufweisen, wobei anschließend ein Verpressen erfolgen kann, bei dem das pH-Shift-sensitive Copolymer als Bindemittel eingearbeitet oder als Coating appliziert werden kann.

In weiteren bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung kann/können die später im Wasch-, Spül- oder Reinigungsverfahren freizusetzende(n) Substanz(en), für die beispielhaft, jedoch ohne die Erfindung zu beschränken, ein

Klarspüler eines Mittels für das maschinelle Geschirrspülen genannt werden kann, mit einem geeigneten Polymeren so konfektioniert werden, daß die resultierende Zubereitung extrudiert werden kann. Geeignete Polymere für diese Zwecke sind z. B. teilhydrolysierte Polyvinylalkohole (PVAL) und vollhydrolysiertes Polyvinylalkohol (PVAL) mit Zusatz von Polyvinylacetat (PVAc oder Polyethylenglykol (PEG). Das resultierende Extrudat wird anschließend beschichtungsmäßig mit einem Coating versehen, das beispielsweise eine pH-Shift-sensitive Komponente, z. B. ein pH-Shift-sensitives Polymer, umfaßt.

In einer anderen erfindungsgemäßen Ausführungsform wird/werden die später im Wasch-, Spül- oder Reinigungsverfahren freizusetzende(n) Substanz(en) allein oder auch mit einer oder mehreren anderen waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Substanz(en) in eine Kapsel aus einem wasserlöslichen Polymer wie beispielsweise Gelatine eingebracht. Eine derartige gefüllte Gelatinekapsel wird dann mit dem Coating versehen, das beispielsweise eine pH-Shift-sensitive Komponente wie z. B. ein pH-Shift-sensitives Polymer umfaßt.

Um zu erreichen, daß sich das pH-Shift-sensitive Coating in den früheren Schritten des Wasch-, Spül- oder Reinigungsvorgangs, beispielsweise beim maschinellen Geschirrspülen zu Beginn des Hauptspülgangs, noch nicht löst, wenn frisches Wasser zugeleitet wird, die für den jeweiligen Gang vorgesehenen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Teilportionen jedoch ihre alkalischen Komponenten noch nicht vollständig in die Anwendungsflotte freigesetzt haben, um einen hohen (alkalischen) pH-Wert einzustellen, können verschiedene Verfahrensweisen angewendet werden, um Verluste an Wirkstoffen zu vermeiden:

(a) Es kann eine ausreichende Schichtdicke des Coatings eingestellt werden. Dieses liegt erfindungsgemäß im Bereich von ...?... bis ...?..., wird jedoch zur Vermeidung von Wirkstoff-Verlusten vorzugsweise auf einen Bereich von ...?... bis ...?... eingestellt.

- (b) Es kann auf die für einen pH-Shift von 10 nach weiter im saueren Bereich liegenden pH-Werten sensitive Schicht gemäß der Erfindung eine weitere pH-Shift-sensitive Schicht aufgebracht werden, die sich erst dann löst, wenn der pH-Wert der für die Spülgang verwendeten wässrigen Flotte auf 10 angestiegen ist.
- (c) Es kann die die später im Wasch-, Spül- oder Reinigungsverfahren freizusetzende(n) Substanz(en) enthaltende Formulierung vollständig in die die anderen Komponenten der Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion enthaltende Formulierung, die beispielsweise in Form einer Tablette vorliegt, inkorporiert werden, so daß die später im Wasch-, Spül- oder Reinigungsverfahren freizusetzende(n) Substanz(en) erst dann mit der Flotte oder dem Frischwasser in Kontakt kommen, wenn die früher verwendeten Komponenten bereits mit der Flotte abgezogen sind.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können Elektrolyt-sensitive Schalter, beispielsweise Elektrolyt-sensitive Polymerschichten, dadurch optimiert werden, daß man ihnen weitere Komponenten zusetzt, die nicht nur eine Verbesserung des Verhaltens der Schicht nach Auftragen auf waschaktive, spülaktive oder reinigungsaktive Zubereitungen erbringen, sondern auch ein verbessertes Freisetzungerverhalten der genannten Zubereitungen zum gewünschten Zeitpunkt des Wasch-, Spül- oder Reinigungsgangs bewirken. Elektrolyt-sensitive Polymere dieser Ausführungsform der Erfindung können beispielsweise Polyvinylalkohole unterschiedlicher Verseifungsgrade (d. h. Polyvinylalkohole mit unterschiedlichen Restgehalten an Vinylacetat-Gruppen) sein; die Verseifungsgrade liegen im Bereich von ...?... bis ...?..., bevorzugt im Bereich von 70 bis 98 Mol-% (restliche Vinylacetat-Gruppen: 30 bis 2 Mol-%). Geeignet sind beispielsweise auch ...?.... Die Polymere werden mit einem oder mehreren Hilfsstoffen aus der Gruppe Pigmente, Gleitmittel, ...?..., vermischt. Der Gehalt der genannten Hilfsstoffe liegt im Bereich von 1 bis ...?... Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von ...?... bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Summe aller vorhandenen derartigen Hilfsstoffe; bei mehreren ist das Gewichtsverhältnis der einzelnen Hilfsstoffe zueinander unkritisch, kann jedoch im Bereich von 5 : 1 bis 1 : 5 liegen. Bevorzugte

Beispiele derartiger Hilfsstoffe sind ...?..., Talkum und ...?.... In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist es auch möglich, in eine derartige Beschichtungszusammensetzung (Coating) auch waschaktive, spülaktive oder reinigungsaktive Komponenten einzubringen. Mit Vorteil lassen sich für diesen Zweck beispielsweise Weichmacher, Perlglanzmittel, Farbpigmente, Farbstoffe, Parfümöl, Aromastoffe bzw. Duftstoffe und andere waschaktive, spülaktive oder reinigungsaktive Substanzen zu verwenden, wie sie oben im einzelnen aufgezählt wurden.

Derartige Polymere werden in Beschichtungsdicken im Bereich 10 bis 500 µm, bevorzugt im Bereich von 100 bis 350 µm, weiter bevorzugt im Bereich von 150 bis 300 µm, auf die waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Zubereitungen aufgetragen, die später im Wasch-, Spül- oder Reinigungsverfahren freigesetzt werden sollen, beispielsweise auf Formkörper daraus, auf Granulate daraus, auf Partikel daraus oder auf Portionen, die in Umhüllungen gefüllt sind, wie beispielsweise Kapseln oder Beutel. Bevorzugt erfolgt ein Auftrag der genannten Polymer-Hilfsstoff-Mischungen auf Formkörper oder Kapseln, um aus diesen eine gezielte Freisetzung einzelner waschaktiver, spülaktiver oder reinigungsaktiver Komponenten oder Mischungen derartiger Komponenten in die jeweilige Anwendungsfläche zu ermöglichen. Es versteht sich, daß – wie weiter bevorzugt – derartige Beschichtungen oder Coatings nicht nur (oder nicht allein) mit Elektrolyt-sensitiven Komponenten hergestellt werden können, sondern auch mit anderen (beispielsweise thermosensitiven, pH-Shift-sensitiven, Enzym-sensitiven und/oder Redox-sensitiven) Komponenten. In gleicher Weise ist es möglich, eine wie oben beschrieben zusammengesetzte Elektrolyt-sensitive Beschichtung mit einer oder mehreren getrennten anderen (beispielsweise thermosensitiven, pH-Shift-sensitiven, Enzym-sensitiven und/oder Redox-sensitiven) Schicht(en) in beliebiger Zusammensetzung und Reihenfolge zu kombinieren.

Die genannten Materialien können nicht nur als Beschichtung (Coating) für waschaktive, spülaktive oder reinigungsaktive Zubereitungen in Kapseln oder in Form von Formkörpern (Granulaten, Tabletten usw.) verwendet werden, sondern

auch für das Befestigen in Aussparungen von Formkörpern (z. B. Muldentabs, Ringtabs etc.) oder auch in Beuteln aus wasserlöslichen Polymeren, zusammen mit anderen Komponenten waschaktiver, spülaktiver oder reinigungsaktiver Zubereitungen.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der oben im einzelnen beschriebenen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen, vorzugsweise solcher mit zwei oder mehreren wasch-, spül- oder reinigungsaktiven Komponenten, von denen wenigstens zwei zu unterschiedlichen Zeitpunkten oder in zwei verschiedenen Zeiträumen eines Wasch-, Spül- oder Reinigungsvorgangs in die Flotte freigesetzt werden sollen. Erfindungsgemäß konfektioniert man die zu einem späteren Zeitpunkt des Wasch-, Spül- oder Reinigungsvorgangs in die Flotte freizusetzende(n) waschaktive(n), spülaktive(n) oder reinigungsaktive(n) Komponente(n) mit einem die Freisetzung steuernden (physiko-)chemischen Schalter und verarbeitet die so konfektionierte(n) waschaktive(n), spülaktive(n) oder reinigungsaktive(n) Komponente(n) mit einer oder mehreren anderen waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Komponente(n) zu einer Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion.

In einer bevorzugten Verfahrensweise gemäß der Erfindung wählt man als den/die die Freisetzung wenigstens einer waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Komponente steuernde(n) (physiko-)chemische(n) Schalter eine oder mehrere strukturelle oder substantielle Komponente(n) einer Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion. Geeignete strukturelle bzw. substantielle Komponenten der Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion sind oben im einzelnen beschrieben.

Erfindungsgemäß weiter bevorzugt ist ein Verfahren, bei dem man als den/die die Freisetzung wenigstens einer waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Komponente steuernde(n) (physiko-)chemische(n) Schalter eine oder mehrere Komponente(n) wählt, die bei einer Änderung der Elektrolytkonzentration in der Wasch-, Spül- oder Reinigungsflotte eine Änderung der physikalischen und/oder

chemischen Eigenschaften erfährt/erfahren. Mit besonderem Vorteil und daher ganz besonders bevorzugt ist dabei ein Verfahren, im Rahmen dessen man als den/die die Freisetzung wenigstens einer waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Komponente steuernde(n) (physiko-) chemische(n) Schalter eine oder mehrere Komponente(n) wählt, die bei einer Änderung der H<sup>+</sup>-Ionen-Konzentration (der pH-Wertes) in der Wasch-, Spül- oder Reinigungsflotte eine Änderung der physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften erfährt/erfahren.

In einer mit besonderem Vorteil anwendbaren Verfahrensweise wählt man als (physiko-) chemischen Schalter eine oder mehrere Substanz(en), die bei einer Änderung der Elektrolyt-Konzentration, bevorzugt bei einer Änderung des pH-Wertes, in der Waschflotte, Spülflotte oder Reinigungsflotte

- (a) eine Änderung der Löslichkeit in Wasser erfährt/erfahren; und/oder
- (b) eine Änderung der Diffusionsdichte erfährt/erfahren; und/oder
- (c) eine Änderung der Lösungskinetik erfährt/erfahren; und/oder
- (d) eine Änderung der mechanischen Stabilität erfährt/erfahren.

Die Änderung des pH-Wertes ist dabei noch mehr bevorzugt eine Änderung des pH-Wertes in der Waschflotte, Spülflotte oder Reinigungsflotte im Bereich von 11 bis 6, vorzugsweise im Bereich von 10 bis 7, weiter bevorzugt eine Abnahme des pH-Wertes im Bereich zwischen 10 und 8. Weiter bevorzugt sind Verfahrensweisen unter Verwendung einer oder mehrerer Substanz(en) als (physiko-) chemische Schalter, die bei den genannten Änderungen des pH-Wertes, vorzugsweise bei der genannten Abnahme des pH-Werts,

- (a) eine Erhöhung der Löslichkeit in Wasser erfährt/erfahren; und/oder
- (b) eine Abnahme der Diffusionsdichte erfährt/erfahren; und/oder
- (c) eine Beschleunigung der Lösungskinetik erfährt/erfahren; und/oder
- (d) eine Abnahme der mechanischen Stabilität erfährt/erfahren.

Wie bereits oben beschrieben, verwendet man als (physiko-) chemischen Schalter eine oder mehrere Substanzen aus der Gruppe basischer Polymere und/oder Copolymeren, vorzugsweise Aminogruppen bzw. Aminoalkylgruppen, Iminogruppen und/oder Pyridingruppen enthaltender basischer Polymere und/oder Copolymeren, noch mehr bevorzugt ein Aminoalkyl-Methacrylat-Copolymer.

Die Erfindung betrifft schließlich auch ein Waschverfahren, insbesondere Waschverfahren in einer Waschmaschine, worin man eine Waschmittel-Portion gemäß der obigen ausführlichen Beschreibung mit Waschgut in Kontakt bringt, insbesondere in die Einspülkammer einer handelsüblichen Waschmaschine einlegt und mit Wasser des ersten Waschgangs in die Waschflotte einspült, die frühen Schritte des Waschvorgangs in üblicher Weise durchführt und dann Bedingungen einstellt, unter denen der/die die Freisetzung steuernde(n) (physiko-) chemische(n) Schalter, der/die nicht oder nicht ausschließlich der Temperatursteuerung unterliegt/unterliegen, die später in die Waschflotte freizusetzende(n) Komponente(n) in die Waschflotte freisetzt/freisetzen.

Weiter betrifft die Erfindung ein Spülverfahren, insbesondere Spülverfahren in einer Geschirrspülmaschine, worin man eine Spülmittel-Portion nach der obigen detaillierten Beschreibung mit Spülgut in Kontakt bringt, insbesondere in die Einspülkammer einer handelsüblichen Geschirrspülmaschine einlegt und mit Wasser des ersten Spülgangs in die Spülflotte einspült, die frühen Schritte des Spülvorgangs in üblicher Weise durchführt und dann Bedingungen einstellt, unter denen der/ die die Freisetzung steuernde(n) (physiko-)chemische(n) Schalter, der/die nicht oder nicht ausschließlich der Temperatursteuerung unterliegt/unterliegen, die später in die Spülflotte freizusetzende(n) Komponente(n) in die Spülflotte freisetzt/freisetzen.

Schließlich betrifft die Erfindung ein Reinigungsverfahren, worin man eine Reinigungsmittel-Portion gemäß der obigen detaillierten Beschreibung mit Reinigungsgut in Kontakt bringt, die frühen Schritte des Reinigungsvorgangs in üblicher Weise durchführt und dann Bedingungen einstellt, unter denen der/die die

Freisetzung steuernde(n) (physiko-)chemische(n) Schalter, der/die nicht oder nicht ausschließlich der Temperatursteuerung unterliegt/unterliegen, die später in die Reinigungsflotte freizusetzende(n) Komponente(n) in die Reinigungsflotte freisetzt/freisetzen.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne jedoch auf diese Beispiele, die für bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung stehen, beschränkt zu sein.

### Beispiele

#### Beispiel 1

Es wurde eine Mischung aus 60 Gew.-% Aminoalkyl-Methacrylat-Copolymer (Eudragit E®, Firma Röhm) und 40 Gew.-% eines nichtionischen Tensids (Poly Tergent SLF 18 B®, Firma Olin Chemicals) unter Erwärmen hergestellt, und die sich dabei bildende homogene Masse wurde in die muldenförmig gestaltete räumliche Aussparung eines herkömmlich hergestellten Reinigungsmittel-Formkörpers gegossen. Nach dem Erstarren wurden die so gewonnenen Formkörper mit gefüllter Mulde in einer handelsüblichen Geschirrspülmaschine der Firma Bosch einem 65°C-Reinigungsprogramm unterzogen, wobei die Formkörper über die Dosierkammer eingebracht wurden. Nach dem Ende des Reinigungsprogramms war die Muldenfüllung noch nahezu ungelöst vorhanden, am Ende des Klarspülgangs allerdings größtenteils gelöst. Es konnte ein deutlicher Klarspüleffekt erzielt werden.

#### Beispiel 2

Es wurden Tabletten bzw. Kapseln mit einer wirksamen Menge an Klarspültensid (500 mg Poly Tergent SLF® 18B45) hergestellt. Anschließend wurde das Produkt

mittels Filmcoating mit Aminoalkyl-Methacrylat-Copolymer (Eudragit E<sup>®</sup>) beschichtet. Die so hergestellten Tabletten bzw. Kapseln wurden zusammen mit einem handelsüblichen tablettierten maschinellen Geschirrreiniger (Somat Profi<sup>®</sup>) wie in Beispiel 1 einem 65°C-Reinigungsprogramm unterzogen. Nach dem Reinigungsgang lagen die beschichteten und klarspülerhaltigen Tabletten bzw. Kapseln nahezu ungelöst vor. Nach dem Klarspülgang waren die Tabletten bzw. Kapseln größtenteils gelöst, wobei die erkennbaren Rückstände überwiegend aus Beschichtungsmaterial bestanden. Es konnte ein deutlicher Klarspüleffekt an Geschirr nachgewiesen werden.

### Beispiel 3

Beispiel 1 wurde wiederholt. Allerdings wurde jetzt eine Muldenfüllung aus 57,5 Gew.-% Eudragit E<sup>®</sup>, 37,5 Gew.-% Poly Tergent SLF<sup>®</sup> 18 B und 5 Gew.-% Alkylbenzolsulfonsäure, die als geschmolzene homogene Masse in die Mulde der Geschirrspülmittel-Tabletten gegossen wurde, eingesetzt. Nach dem Erstarren wurde das Reinigungsprogramm in einer Geschirrspülmaschine wie oben beschrieben durchgeführt. Nach dem Ende des Reinigungsgangs war die Muldenfüllung nahezu ungelöst zurückgeblieben. Am Ende des Klarspülgangs war die Muldenfüllung weitestgehend gelöst. Es wurden signifikant weniger bis gar keine Rückstände in der Geschirrspülmaschine festgestellt. Der Klarspüleffekt an Geschirr konnte eindeutig nachgewiesen werden.

### Beispiel 4

Gemäß obigem Beispiel 2 wurden beschichtete Formkörper oder Kapseln hergestellt, welche zusätzlich 5 Gew.-% verschiedener Säuren (Alkylbenzolsulfonsäure und/oder Oxalsäure) enthielten. Während die Klarspüleffekte mit den Resultaten des Beispiels 2 vergleichbar waren, wurde nach dem Klarspülgang eine weitestgehende Auflösung der Formkörper oder Kapseln festgestellt. Rückstände waren entweder nicht vorhanden oder minimal, zumindest aber signifikant geringer als in Beispiel 2.

**Beispiel 5**

Die Beispiele 1 und 2 wurden wiederholt; der pH-Shift-Booster Citronensäure (2,5 g) wurde entweder nach Ende des Reinigungsgangs bzw. zu Beginn des Klar-spülgangs extern zugeführt oder durch ein spezielles Delivery-System (durch Be-schichtung mit einem sich langsam lösenden Beschichtungsmittel) freigesetzt. Hierdurch konnte eine Rückstandsminimierung erreicht werden.

Beispiel 6 Herstellung von Polymeren mit einem Schaltpunkt im pH-Bereich zwischen 6 und 7

Als Beispiel für ein bei pH-Shift schaltendes Polymer, dessen Schaltpunkt im pH-Bereich zwischen 6 und 7 liegt, wurde partiell zum N-Oxid umgesetztes Polyvinylpyridin mit einer mittleren Molmasse  $M_n = 90000$  synthetisiert. Die Synthese erfolgt nach folgenden Beispielen:

**Vorlage des Polyvinylpyridins (PVPy)**

In einem Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Thermometer, Rückflußkühler und  $N_2$ -Überleitung wurden 105,3 g 4-Vinylpyridin in 210 ml Methanol unter  $N_2$ -Atmosphäre bei 150 UpM gelöst. Bei 65°C unter Rückfluß gelöstes Azo-bis-(isobutyronitril) AIBN ( 1,05 g) in 105 ml Methanol wurde innerhalb von 3 h perfundiert. Die Polymerisation erfolgte bei 65°C innerhalb eines Zeitraumes von 10 h. Die Fällung des Polyvinylpyridins (PVPy) erfolgte in Essigester. Die Ausbeute betrug 90%.

**Beispiel 6.1**

2,5 g PVPy wurden in einem 500 ml Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Thermometer und Rückflußkühler bei 60°C unter Rühren in 25 g Eisessig gelöst. 1 Tropfen  $H_2SO_4$  konz. und 3,2 g  $H_2O_2$  (30%ig) wurden in 12,5 g Eisessig gelöst und unter Rühren bei 25°C zur Lösung getropft. Anschließend wurde 30 min bei 25°C gerührt; danach wurde auf 80 bis 85°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur erfolgte die vollständige Oxidation innerhalb von 6 h. Da  $H_2O_2$  im Überschuß eingesetzt wurde, betrug der Peroxidgehalt > 25 mg/l.

**Beispiel 6.2**

Die Oxidation erfolgte gemäß Bsp. 1. Bei einer 60%igen Oxidation wurde der  $H_2O_2$ -Gehalt auf 1,6 g gesenkt. Die Oxidation erfolgte quantitativ. Der Peroxidgehalt lag < 5 mg/l.

**Beispiel 6.3**

Die Oxidation erfolgte gemäß Bsp. 1. Bei einer 30%igen Oxidation wurde der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Gehalt entsprechend auf 0,8 g gesenkt. Die Oxidation erfolgte quantitativ. Der Peroxidgehalt lag < 1 mg/l.

Bei den Polyvinylpyridin-N-Oxiden mit einem Oxidationsgrad von 48%, 50%, 51%, 52% und 53% wurde entsprechend verfahren.

Die pH-abhängige Löslichkeit aller hergestellten PVPy-N-Oxide wurde zunächst ohne eine Aufarbeitung und Abtrennung des Acetats nachgewiesen. Nach vollständigem Umsatz wurde jeweils eine Probe des Ansatzes mit Wasser verdünnt und mit konzentrierter Natronlauge titriert. Der Ausgangs-pH-Wert, bei dem die Lösung völlig klar war, lag bei etwa 3. Der Reinstoff wurde durch Dialyse der wäßrigen Polymerlösung nach Abtrennung des Wassers erhalten.

In der folgenden Tabelle 1 ist der pH-Wert, bei dem sich die 10 Gew.-%ige Polymerlösung während der Titration mit 1N NaOH bei Raumtemperatur deutlich eintrübe und ausflockte, in Abhängigkeit vom Oxidationsgrad des Polyvinylpyridins vor und nach der Dialyse angegeben.

Man beobachtete, daß sich der Schaltpunkt durch die Oxidation bis in den neutralen Bereich verschieben ließ. Danach hatte die Hydrophilie des Polymers so stark zugenommen, daß es bei fast allen pH-Werten löslich war.

**Tabelle 1**

Oxidationsgrad PVPy [%]	PVPy-N-Oxid, nicht aufgear- beitet Trübung [pH-Wert Trü- bung]	PVPy-N-Oxid nach Dialyse [pH-Wert Trü- bung]
0	4,8	4,8
30	5,0	-
48	6,6	5,9
50	6,4 – 7,0	6,5
51	6,4 – 7,2	6,5
52	6,4 – 7,8	6,5
53	12	12
60	>12	-
100	bei allen pH- Werten löslich	bei allen pH- Werten löslich

Für die praktische Anwendung als pH-Schalter ist jedoch, wie bereits erwähnt, die Auflösungskinetik wichtiger als die Löslichkeit. Im folgenden Beispiel wird gezeigt, daß diese auch bei wesentlich höheren pH-Werten noch eine deutliche pH-Sensitivität zeigt.

#### Beispiel 6.4:

Zur Untersuchung der Lösungskinetik von PVPy-N-Oxid Filmen in Abhängigkeit vom pH-Wert wurde das PVPy-N-Oxid mit einem Oxidationsgrad von 51% verfilmt.

### **Herstellung der Polymerfilme:**

Zum Verfilmen wurde eine wäßrige Lösung des dialysierten PVPy-N-Oxids mit der Zusammensetzung 26 Gew.-% PVPy-N-Oxid, 0,1 Gew.-% des Additivs Perenol S5 sowie 0,5 Gew.-% des Farbstoffs Cibacron Brilliant Rot verwendet. Mit Hilfe eines Rakels wurde die Lösung zu 150 µm dicken Filmen auf Glasplatten aufgetragen. Die Platten wurden anschließend 12 h bei RT getrocknet, bevor sie in wäßrige Lösungen gestellt wurden, deren pH-Wert mittels Natriumcarbonat auf 10 und 8,5 eingestellt worden war. Bei einem pH-Wert von 10 war der Polymerfilm nach 21 min vollständig aufgelöst, bei einem pH-Wert von 8,5 bereits nach 12 min.

Dieser Effekt wurde genutzt, um eine Klarspüler-haltige Formulierungskomponente eines maschinellen Geschirrspülmittels über den Hauptspülgang hinweg in den Klarspülgang zu transportieren. Dazu wurde ein Klarspültensid (Poly Tergent SLF 18B) auf ein Trägermaterial aufgebracht und mit einem Film aus teiloxidiertem Polyvinylpyridin überzogen. Die Schichtdicke des Films wurde dabei so eingestellt, daß sich der Film im Hauptspülgang bei hohem pH-Wert nur teilweise löste, sich im Klarspülgang bei niedrigerem pH-Wert jedoch ablöste und damit den Klarspüler freisetzte.

### **Beispiel 7**

Beispiel 1 wurde wiederholt. Allerdings wurde jetzt eine Muldenfüllung aus 46,8 Gew.-% Eudragit E®, 31,3 Gew.-% Poly Tergent SLF® 18 B, 7,8 Gew.-% Alkylbenzolsulfonsäure und 14,1 Gew.-% Methylcellulose, die als geschmolzene homogene Masse in die Mulde der Geschirrspülmittel-Tabletten gegossen wurde, eingesetzt. Nach dem Erstarren wurde das Reinigungsprogramm in einer Geschirrspülmaschine wie oben beschrieben durchgeführt. Nach dem Ende des Reinigungsgangs war die Muldenfüllung nahezu ungelöst zurückgeblieben. Am Ende des Klarspülgangs war die Muldenfüllung weitestgehend und nahezu rückstandsfrei gelöst.

### Beispiel 8

Gemäß obigem Beispiel 2 wurden beschichtete Formkörper oder Kapseln hergestellt, welche eine wirksame Menge an Klarspültensid (500 mg Poly Tergent SLF® 18B45) enthielten. Anschließend wurden diese Produkte mittels Filmcoating mit Aminoalkyl-Methacrylat-Copolymer beschichtet. Dem Coatingmaterial war dabei Amylose in einer Menge von 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Coatingmaterial, als feingepulverter Feststoff dispergiert. Die Produkte wurden wie in Beispiel 2 getestet.

Nach dem Reinigungsgang lagen die beschichteten Tabletten bzw. Kapseln ungelöst vor. An den Stellen, an denen Amylose-haltige Domänen in dem Coatingmaterial vorhanden waren, waren kleine Löcher zu erkennen.

Nach dem Klarspülgang waren die Tabletten bzw. Kapseln vollständig gelöst. Dies wurde offensichtlich durch die Kombination der beiden Steuerungsmechanismen erreicht.

### Beispiel 9

Klarspültensid (Poly Tergent SLF® 18B) wurde auf ein Trägermaterial aufgebracht und mit einem Film aus Polystyrolsulfonat ( $M_w = 1.000.000$ ) oder Polyvinylalkohol oder Methylcellulose überzogen. Die Schichtdicke wurde dabei so eingestellt, daß sich der Film im Hauptspülgang aufgrund der dort vorherrschenden hohen Elektrolytkonzentration infolge der ionischen Bestandteile des Reinigers nur teilweise anlöste, sich in Gegenwart reinen Wassers jedoch ablöste und damit das Klarspültensid freisetzte.

### Beispiel 10

18 Gew.-Teile PolyPore, 10 Gew.-Teile PEG 6000 und 72 Gew.-Teile Poly Tergent (Klarspültensid), jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile der Gesamtmasse, wurden zu einem homogenen Gemisch verarbeitet und anschließend zu Kugeln mit einer Masse von 1 g geformt.

Die Kugeln wurden im Tauchverfahren mit einem Coating mit einem pH-Shift-sensitiven Copolymer aus N, N-Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA), Methylmethacrylat (MMA), N, N-Dimethylaminopropylmethacrylamid (DMAPMAM) und Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) im Molverhältnis 35 : 25 : 30 : 10, das 30 %ig (w/w) in Aceton/Isopropanol (40 : 60; v/v) vorlag und zusätzlich mit einem Farbstoff angefärbt war, versehen und anschließend 30 min bei 40 °C getrocknet. Der Coating-Schritt wurde wiederholt.

Die pH-abhängige Löslichkeit des Coatings wurde in dem für die Praxis relevanten pH-Wert-Bereich von 10 bis 8,5 wurde mit zwei Pufferlösungen mit einem pH-Wert von 10 und 8,5 getestet. Dazu wurde je eine mit einem Coating versehene Kugel mit dem Klarspültensid in einem Körbchen aus Drahtgeflecht gegeben, und dieses wurde in die jeweilige Pufferlösung eingetaucht. Die Lösung wurde mit 700 Upm gerührt. Es wurde der Zeitpunkt aufgenommen, bei dem sich das gegenüber einem pH-Shift empfindliche Coating auflöste. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 2 angegeben.

**Tabelle 2**

Zeit [min]	pH 8,5 bei RT	pH 10 bei RT	pH 10 bei 55 °C
10	Kugel entfärbt sich; - Lösung nimmt Farbe des Coatings an.	Keine Veränderung.	Quellen des Coatings
20	Coating löst sich auf; Lösung wird milchig-trüb.	Keine Veränderung.	Keine Veränderung.
60	Kugel löst sich langsam auf; Lösung wird stark trüb.	Keine Veränderung.	Keine Veränderung.
95	Kugel hat sich aufgelöst.	Versuch abgebrochen Coating ist gequollen, hat sich jedoch nicht von der Kugel gelöst.	Versuch abgebrochen; Kugel bleibt stabil.

**Beispiel 11**

Es wurden folgende Beschichtungsrezepturen hergestellt:

- (a) Polyvinylalkohol (Verseifungsgrad ca. 70 %; Produkt Erkol M05/280 der Firma ...?...); 10 %ige wäßrige Lösung;
- (b) Polyvinylalkohol (Verseifungsgrad ca. 98 %; Produkt Erkol M05/20 der Firma ...?...); 15 %ige wäßrige Lösung;
- (c) Polyvinylalkohol (Verseifungsgrad ca. 98 %; Produkt Erkol M05/20 der Firma ...?...); 15 %ige wäßrige Lösung; und 40 Gew.-% Talkum, bezogen auf das PVAL-Trockengewicht.

Weichgelatinekapseln, wie sie zum Umhüllen waschaktiver, spülaktiver oder reinigungsaktiver Komponenten verwendet werden (Gewicht ca. 0,8 g; Füllmenge: 0,5 g) wurden in der Wirbelschicht in einem Coatingbehälter mit den vorgenannten Coatings (a) bis (c) beschichtet.

Es gelang nicht, mit den Coatings (a) und (b) einen Film auf die Kapseln aufzubringen, der hinreichend dick und fehlerfrei gewesen wäre. Beim Vorgang des Aufbringens der Beschichtung verklebten die Kapseln miteinander, wodurch die Gleichmäßigkeit der Beschichtung ebenfalls gestört wurde.

Die Rezeptur (c) ließ sich problemlos als Film auf die Kapseln aufbringen. Es wurden pro Gelatinekapsel 0,05 g Coating (Beschichtungsdicke ca. 150 µm), 0,08 g Coating (Beschichtungsdicke ca. 240 µm) und 0,11 g Coating (Beschichtungsdicke ca. 350 µm) aufgebracht.

Jeweils 3 der so beschichteten Gelatinekapseln wurden mit einem herkömmlichen Spülmittel-Muldentab über die Dosierklappe einer Spülmaschine zugeführt (Bosch S 712). Die Ergebnisse sind der folgenden Tabelle 3 zu entnehmen. Wie sich im einzelnen aus der Tabelle ergibt, konnten mit der Kombination aus PVAL (Verseifungsgrad: 98 %) und Talkum Elektrolyt-sensitive Beschichtungen für mit Spülmittelkomponenten (Klarspüler) gefüllte Kapseln hergestellt werden, die sich im (Elektrolyt-reichen) Reinigungsmedium des Hauptspülgangs nicht lösen und damit ein Freisetzen des Klarspültensids im diesem Gang verhindern. Erst im Elektrolyt-armen Wasser des Klarspülgangs wird das Coating der Kapseln gelöst und erlaubt dann ein Lösen der Gelatinekapsel und damit ein Freisetzen des Klarspültensids in die Spülflotte.

**Tabelle 3**

Beschichtungsgewicht	50 ° - Programm	65 ° - Programm
0,05 g	Kapseln lösen sich nicht im Hauptspülgang, sondern (vollständig) im Klarspülgang.	Kapseln lösen sich bereits im Hauptspülgang.
0,08 g	Kapseln lösen sich nicht im Hauptspülgang, sondern (vollständig) im Klarspülgang.	Kapseln lösen sich teilweise im Hauptspülgang (Reste der Beschichtung nach Hauptspülgang). Keine Beschichtungsreste mehr nach Klarspülgang.
0,11 g	Kapseln lösen sich nicht im Hauptspülgang, sondern (vollständig) im Klarspülgang.	Kapseln lösen sich nicht im Hauptspülgang, sondern (vollständig) im Klarspülgang.

**Patentansprüche**

1. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion mit zwei oder mehreren wasch-, spül- oder reinigungsaktiven Komponenten, von denen wenigstens zwei zu unterschiedlichen Zeitpunkten eines Wasch-, Spül- oder Reinigungsvorgangs in die Flotte freigesetzt werden sollen, umfassend wenigstens einen die Freisetzung steuernden (physiko-)chemischen Schalter, der nicht oder nicht ausschließlich der Temperatursteuerung unterliegt.
2. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach Anspruch 1, worin der/die die Freisetzung wenigstens einer waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Komponente steuernde(n) (physiko-)chemische(n) Schalter eine oder mehrere strukturelle oder substantielle Komponente(n) der Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion ist/sind.
3. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, worin der/die die Freisetzung wenigstens einer waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Komponente steuernde(n) (physiko-)chemische(n) Schalter eine oder mehrere Komponente(n) ist/sind, die bei einer Änderung der Elektrolytkonzentration in der Wasch-, Spül- oder Reinigungsflotte eine Änderung der physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften erfährt/erfahren.
4. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin der/die die Freisetzung wenigstens einer waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Komponente steuernde(n) (physiko-)chemische(n) Schalter eine oder mehrere Komponente(n) ist/sind, die bei einer Änderung der H<sup>+</sup>-Ionen-Konzentration (des pH-Wertes) in der Wasch-, Spül- oder Reinigungsflotte eine Änderung der physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften erfährt/erfahren.

5. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, enthaltend als (physiko-)chemischen Schalter eine oder mehrere Substanz(en), die bei einer Änderung der Elektrolyt-Konzentration, bevorzugt bei einer Änderung des pH-Wertes, in der Waschflotte, Spülflotte oder Reinigungsflotte
  - (a) eine Änderung der Löslichkeit in Wasser erfährt/erfahren; und/oder
  - (b) eine Änderung der Diffusionsdichte erfährt/erfahren; und/oder
  - (c) eine Änderung der Lösungskinetik erfährt/erfahren; und/oder
  - (d) eine Änderung der mechanischen Stabilität erfährt/erfahren.
6. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, enthaltend als (physiko-)chemischen Schalter eine oder mehrere Substanz(en), die bei einer Änderung des pH-Wertes in der Waschflotte, Spülflotte oder Reinigungsflotte im Bereich von 11 bis 6, vorzugsweise im Bereich von 10 bis 7, weiter bevorzugt bei einer Abnahme des pH-Wertes im Bereich zwischen 10 und 8,
  - (a) eine Änderung der Löslichkeit in Wasser erfährt/erfahren; und/oder
  - (b) eine Änderung der Diffusionsdichte erfährt/erfahren; und/oder
  - (c) eine Änderung der Lösungskinetik erfährt/erfahren; und/oder
  - (d) eine Änderung der mechanischen Stabilität erfährt/erfahren;
- vorzugsweise
  - (a) eine Erhöhung der Löslichkeit in Wasser erfährt/erfahren; und/oder
  - (b) eine Abnahme der Diffusionsdichte erfährt/erfahren; und/oder
  - (c) eine Beschleunigung der Lösungskinetik erfährt/erfahren; und/oder
  - (d) eine Abnahme der mechanischen Stabilität erfährt/erfahren.
7. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, enthaltend als (physiko-)chemischen

Schalter eine oder mehrere Substanzen aus der Gruppe basischer Polymere und/oder Copolymere, vorzugsweise Aminogruppen bzw. Aminoalkylgruppen, Iminogruppen und/oder Pyridingruppen enthaltender basischer Polymere und/oder Copolymere, noch mehr bevorzugt ein Aminoalkyl-Methacrylat-Copolymer.

8. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, enthaltend zusätzlich zu dem (physiko-) chemischen Schalter einen pH-Shift-Booster.
9. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, enthaltend als pH-Shift-Booster eine oder mehrere Substanzen aus der Gruppe organische und anorganische wasserlösliche Säuren und sauer reagierender Salze, bevorzugt eine oder mehrere Substanzen aus der Gruppe Alkylbenzolsulfonsäuren, Alkylschwefelsäuren, Citronensäure, Oxalsäure und Alkalimetallhydrogensulfate.
10. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, enthaltend mindestens zwei Schalter, von denen bevorzugt maximal einer der Temperatursteuerung unterliegt.
11. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, enthaltend einen pH-sensitiven Schalter und/oder einen Elektrolyt-sensitiven Schalter in Kombination mit einem einer Temperatursteuerung unterliegenden Schalter oder einen pH-sensitiven Schalter und/oder einen Enzym-sensitiven Schalter in Kombination mit einem einer Temperatursteuerung unterliegenden Schalter oder einen pH-sensitiven Schalter und/oder einen Redox-Schalter in Kombination mit einem einer Temperatursteuerung unterliegenden Schalter.
12. Verfahren zur Herstellung einer Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion mit zwei oder mehreren wasch-, spül- oder reinigungsaktiven Komponenten, von denen wenigstens zwei zu unterschiedlichen Zeitpunkten

eines Wasch-, Spül- oder Reinigungsvorgangs in die Flotte freigesetzt werden sollen, worin man die zu einem späteren Zeitpunkt des Wasch-, Spül- oder Reinigungsvorgangs in die Flotte freizusetzende(n) waschaktive(n), spülaktive(n) oder reinigungsaktive(n) Komponente(n) mit einem die Freisetzung steuernden (physiko-) chemischen Schalter konfektioniert und die so konfektionierte(n) waschaktive(n), spülaktive(n) oder reinigungsaktive(n) Komponente(n) mit einer oder mehreren anderen waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Komponente(n) zu einer Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion verarbeitet.

13. Verfahren nach Anspruch 12, worin man als den/die die Freisetzung wenigstens einer waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Komponente steuernde(n) (physiko-)chemische(n) Schalter eine oder mehrere strukturelle oder substantielle Komponente(n) einer Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion wählt.
14. Verfahren nach Anspruch 12 oder Anspruch 13, worin man als den/die die Freisetzung wenigstens einer waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Komponente steuernde(n) (physiko-)chemische(n) Schalter eine oder mehrere Komponente(n) wählt, die bei einer Änderung der Elektrolytkonzentration in der Wasch-, Spül- oder Reinigungsflotte eine Änderung der physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften erfährt/erfahren.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, worin man als den/die die Freisetzung wenigstens einer waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Komponente steuernde(n) (physiko-)chemische(n) Schalter eine oder mehrere Komponente(n) wählt, die bei einer Änderung der H<sup>+</sup>-Ionen-Konzentration (der pH-Wertes) in der Wasch-, Spül- oder Reinigungsflotte eine Änderung der physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften erfährt/erfahren.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15, worin man als (physiko-) chemischen Schalter eine oder mehrere Substanz(en) wählt, die bei einer Änderung der Elektrolyt-Konzentration, bevorzugt bei einer Änderung des pH-Wertes, in der Waschflotte, Spülflotte oder Reinigungsflotte

- (e) eine Änderung der Löslichkeit in Wasser erfährt/erfahren; und/oder
- (f) eine Änderung der Diffusionsdichte erfährt/erfahren; und/oder
- (g) eine Änderung der Lösungskinetik erfährt/erfahren; und/oder
- (h) eine Änderung der mechanischen Stabilität erfährt/erfahren.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 16, worin man als (physiko-) chemischen Schalter eine oder mehrere Substanz(en) wählt, die bei einer Änderung des pH-Wertes in der Waschflotte, Spülflotte oder Reinigungsflotte im Bereich von 11 bis 6, vorzugsweise im Bereich von 10 bis 7, weiter bevorzugt bei einer Abnahme des pH-Wertes im Bereich zwischen 10 und 8,

- (a) eine Änderung der Löslichkeit in Wasser erfährt/erfahren; und/oder
- (b) eine Änderung der Diffusionsdichte erfährt/erfahren; und/oder
- (c) eine Änderung der Lösungskinetik erfährt/erfahren; und/oder
- (d) eine Änderung der mechanischen Stabilität erfährt/erfahren; vorzugsweise
- (e) eine Erhöhung der Löslichkeit in Wasser erfährt/erfahren; und/oder
- (f) eine Abnahme der Diffusionsdichte erfährt/erfahren; und/oder
- (g) eine Beschleunigung der Lösungskinetik erfährt/erfahren; und/oder
- (h) eine Abnahme der mechanischen Stabilität erfährt/erfahren.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 17, worin man als (physiko-) chemischen Schalter eine oder mehrere Substanzen aus der Gruppe basischer Polymere und/oder Copolymere, vorzugsweise Aminogruppen bzw. Aminoalkylgruppen, Iminogruppen und/oder Pyridingruppen enthaltender basischer Polymere und/oder Copolymere, noch mehr bevorzugt ein Aminoalkyl-Methacrylat-Copolymer, verwendet.

19. Waschverfahren, insbesondere Waschverfahren in einer Waschmaschine, worin man eine Waschmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 11 mit Waschgut in Kontakt bringt, insbesondere in die Einspülkammer einer handelsüblichen Waschmaschine einlegt und mit Wasser des ersten Waschgangs in die Waschflotte einspült, die frühen Schritte des Waschvorgangs in üblicher Weise durchführt und dann Bedingungen einstellt, unter denen der/ die die Freisetzung steuernde(n) (physiko-)chemische(n) Schalter, der/die nicht oder nicht ausschließlich der Temperatursteuerung unterliegt/unter-liegen, die später in die Waschflotte freizusetzende(n) Komponente(n) in die Waschflotte freisetzt/freisetzen.

20. Spülverfahren, insbesondere Spülverfahren in einer Geschirrspülmaschine, worin man eine Spülmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 11 mit Spülgut in Kontakt bringt, insbesondere in die Einspülkammer einer handelsüblichen Geschirrspülmaschine einlegt und mit Wasser des ersten Spülgangs in die Spülflotte einspült, die frühen Schritte des Spülvorgangs in üblicher Weise durchführt und dann Bedingungen einstellt, unter denen der/ die die Freisetzung steuernde(n) (physiko-)chemische(n) Schalter, der/die nicht oder nicht ausschließlich der Temperatursteuerung unterliegt/unter-liegen, die später in die Spülflotte freizusetzende(n) Komponente(n) in die Spülflotte freisetzt/freisetzen.

21. Reinigungsverfahren, worin man eine Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 11 mit Reinigungsgut in Kontakt bringt, die frühen Schritte des Reinigungsvorgangs in üblicher Weise durchführt und dann Bedingungen einstellt, unter denen der/ die die Freisetzung steuernde(n) (physiko-)chemische(n) Schalter, der/die nicht oder nicht ausschließlich der Temperatursteuerung unterliegt/unterliegen, die später in die Reinigungsflotte freizusetzende(n) Komponente(n) in die Reinigungsflotte freisetzt/freisetzen.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In **International Application No**  
**PCT/EP 00/12131****A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 **C11D17/00 C11D17/04**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
**IPC 7 C11D**

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

**EPO-Internal, WPI Data****C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 00 06688 A (WOLF NATASCHA ; HERTLING LUDWIG (DE); WIEDEMANN RALF (DE); WAESCHEN) 10 February 2000 (2000-02-10) page 12, paragraph 2 -page 13, paragraph 1; claims; examples ---	1-7, 11-15, 19-21
X	US 4 082 678 A (PRACHT HANS JOACHIM ET AL) 4 April 1978 (1978-04-04) column 4, line 60 -column 5, line 43; claims ---	1-5, 9, 13
A	US 5 453 216 A (KELLETT GEORGE W) 26 September 1995 (1995-09-26) column 2, line 1 - line 18; claims ---	1-4 -/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search	Date of mailing of the International search report
<b>5 March 2001</b>	<b>14/03/2001</b>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer <b>Grittern, A</b>

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/EP 00/12131

## C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 1 390 503 A (UNILEVER LTD) 16 April 1975 (1975-04-16)  claims ---	1-3,5,7, 12-14, 16,18,21
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 197603 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1976-04515X XP002162131 & JP 50 077406 A (KAO SOAP CO LTD), 24 June 1975 (1975-06-24) abstract -----	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

## Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 00/12131

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 0006688	A 10-02-2000	AU 5768899	A	21-02-2000
		DE 29919579	U	23-03-2000
US 4082678	A 04-04-1978	AU 507908	B	28-02-1980
		AU 3010577	A	03-05-1979
		BE 860666	A	09-05-1978
		CA 1084208	A	26-08-1980
		DE 2749555	A	18-05-1978
		ES 464024	A	16-11-1978
		FR 2370817	A	09-06-1978
		GB 1587650	A	08-04-1981
		GR 62403	A	11-04-1979
		IT 1143773	B	22-10-1986
		JP 53086895	A	31-07-1978
		NL 7712380	A,C	12-05-1978
US 5453216	A 26-09-1995	AU 2398395	A	29-11-1995
		WO 9529982	A	09-11-1995
GB 1390503	A 16-04-1975	BE 781499	A	02-10-1972
		CA 968248	A	27-05-1975
		DE 2215441	A	12-10-1972
		FR 2132216	A	17-11-1972
		IT 954565	B	15-09-1973
		NL 7204416	A	03-10-1972
		ZA 7202050	A	28-11-1973
JP 50077406	A 24-06-1975	JP 876788	C	22-08-1977
		JP 52001924	B	19-01-1977

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Ir internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 00/12131

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C11D17/00 C11D17/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	WO 00 06688 A (WOLF NATASCHA ; HERTLING LUDWIG (DE); WIEDEMANN RALF (DE); WAESCHEN) 10. Februar 2000 (2000-02-10) Seite 12, Absatz 2 -Seite 13, Absatz 1; Ansprüche; Beispiele ---	1-7, 11-15, 19-21
X	US 4 082 678 A (PRACHT HANS JOACHIM ET AL) 4. April 1978 (1978-04-04) Spalte 4, Zeile 60 -Spalte 5, Zeile 43; Ansprüche ---	1-5, 9, 13
A	US 5 453 216 A (KELLETT GEORGE W) 26. September 1995 (1995-09-26) Spalte 2, Zeile 1 - Zeile 18; Ansprüche ---	1-4 -/-



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

5. März 2001

14/03/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Grittern, A

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In	ionales Aktenzeichen
PCT/EP 00/12131	

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 1 390 503 A (UNILEVER LTD) 16. April 1975 (1975-04-16)  Ansprüche ----	1-3, 5, 7, 12-14, 16, 18, 21
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 197603 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1976-04515X XP002162131 & JP 50 077406 A (KAO SOAP CO LTD), 24. Juni 1975 (1975-06-24) Zusammenfassung -----	1

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/12131

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0006688	A	10-02-2000		AU 5768899 A		21-02-2000
				DE 29919579 U		23-03-2000
US 4082678	A	04-04-1978		AU 507908 B		28-02-1980
				AU 3010577 A		03-05-1979
				BE 860666 A		09-05-1978
				CA 1084208 A		26-08-1980
				DE 2749555 A		18-05-1978
				ES 464024 A		16-11-1978
				FR 2370817 A		09-06-1978
				GB 1587650 A		08-04-1981
				GR 62403 A		11-04-1979
				IT 1143773 B		22-10-1986
				JP 53086895 A		31-07-1978
				NL 7712380 A,C		12-05-1978
US 5453216	A	26-09-1995		AU 2398395 A		29-11-1995
				WO 9529982 A		09-11-1995
GB 1390503	A	16-04-1975		BE 781499 A		02-10-1972
				CA 968248 A		27-05-1975
				DE 2215441 A		12-10-1972
				FR 2132216 A		17-11-1972
				IT 954565 B		15-09-1973
				NL 7204416 A		03-10-1972
				ZA 7202050 A		28-11-1973
JP 50077406	A	24-06-1975		JP 876788 C		22-08-1977
				JP 52001924 B		19-01-1977